

一价阳离子同甲醛的弱相互作用

靳 涛

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:利用密度泛函理论方法,优化得出复合体系的稳定构型。由于氢离子的半径最小,与氧形成了典型的化学键结合。离解能的大小随离子半径的减小而增强,并产生电荷从羰基向离子上转移的现象,转移的电荷部分填充离子核外空轨道,引起电荷趋于均匀分布,从而降低整个体系的能量。分析了复合体系的振动频率,受离子的影响,羰基的振动强度总体变弱,不同离子对其影响程度不同。

关键词:弱相互作用;羰基;一价阳离子

中图分类号:O641.12

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)01-0050-06

Weak Interaction of One-value Ions and Formaldehyde

Jin Tao

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology,
Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The most stable configurations of the complexes were optimized by using density functional theory (DFT). The typical chemical bond is formed between hydrogen ion and oxygen of formaldehyde due to the smaller hydrogen ionic radius. The values of the dissociation energies increase with the decrease of the ionic radii, and then the charge transfers from the carbonyl to the ions and partly occupies extranuclear orbital, causing the even distribution of the charge, which reduces the energies of the complexes. In addition, the vibration frequencies of the complexes were analyzed, showing they are affected obviously by the neighbouring ions, that the vibration strength of the carbonyl generally becomes weak and that different ions have different effects on the vibration frequencies.

Key words: weak interaction; carbonyl; one-value ions

弱相互作用是基本粒子之间的一种特殊作用,它和强相互作用、电磁作用和万有引力作用并称四种基本作用力。化学科学中,几乎所有的化学反应都和弱相互作用有关,如新药的合成和设计、晶体和分子簇的形成、材料的合成以及超分子化学的发展都与弱相互作用密切相关。在生物分子体系中,弱相互作用更是广泛存在,生物分子可凭此形成许多具有特定功能的超分子体系。例如 DNA 中碱基对的形成以及 DNA(deoxyribonucleic acid)和 RNA(ribonucleic acid)中碱基对的堆积作用、生物大分子体系中二级结构、三级结构和四级结构的稳定性、蛋白质的折叠,以及酶的分子识别等都与弱相互作用相关。

目前,随着实验技术和计算机技术的发展,包括软件和硬件的迅猛发展,使得高精度的量子化学理论计算成为可能,人们可以在电子结构水平上准确地预测和了解分子间、离子与分子间的弱相互作用。而理论上的预测和实验研究的结合可以帮助人们利用分子间的弱相互作用来设计和合成新药用于疾病的治疗,设计新的功能材料,制备晶体,进行超分子的自组装等等。由此可见,从本质上研究分子间、离子与分子间等体系

收稿日期:2012-09-04

作者简介:靳涛(1972—),男,山东曲阜人,副教授,博士,主要从事高分子材料开发与理论研究。

E-mail: jintaoqiao@126.com

的弱相互作用形成的原因以及它们的性质对于化学反应、物理现象及生命现象等各个方面都将产生极其深远的影响^[1]。

有机化合物中有相当数量的物质中都含有羰基,比如酸、酯、酰胺等,有些具有重要的生理功能,还有些是常用的工业原料,这些物质和人们的生活息息相关,人体内含有大量的金属离子,对维持身体机能起着重要的作用^[2]。甲醛是含羰基的最简单的物质,结构对称规整,两个氢原子对其影响相同,选取前三主族、前四周期的 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Be^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ 、 B^+ 、 Al^+ 、 Ga^+ 等十个一价阳离子同羰基作用^[2]时,会呈现出一定的规律和作用特点。本文对多个离子同甲醛作用体系进行优化计算,通过计算它们的振动频率是否为实频,确定其稳定构型,总结作用强弱的变化规律,并分析电荷分布的情况。

1 计算方法

采用 DFT (density functional theory, DFT) 的计算方法^[2],利用 B3PW91/6-311 + G^* 对一价阳离子同甲醛相作用的平面结构进行优化,寻找稳定构型(图 1)。在优化过程中,同时优化分子内和离子与分子间的全部自由度,并作 B3PW91/6-311 + G^* 的振动频率分析,计算了最稳定结构的离解能,本文的计算采用 Gaussian03^[5] 程序包。

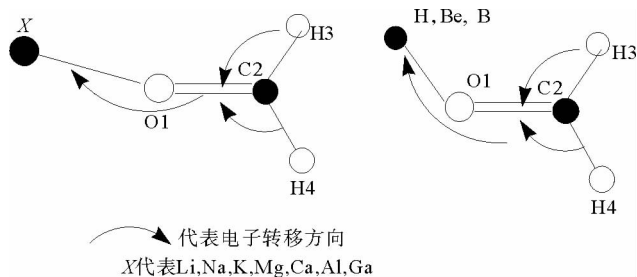


图 1 各体系的稳定构型示意图

Fig. 1 Sketch of stable structure of various systems

2 结果与讨论

2.1 各离子同甲醛体系的结构和性质

表 1 是计算得到的结构参数(键长和键角),从中可看出:整个体系除 H^+ 、 Be^+ 、 B^+ 离子同 $O=C$ 的夹角较小外,其余体系基本呈 C_{2v} 对称结构,两个 C—H 键的键长变化不大,可见 H 原子受离子的影响较小。各离子同 O 原子的距离变化规律符合各离子半径在周期表里的变化规律,而 $O=C$ 的键长大小变化正好相反。这些现象说明:同一族内离子同氧原子的作用随各离子的半径增大而减小,而同一周期内随各离子半径减小而增强。

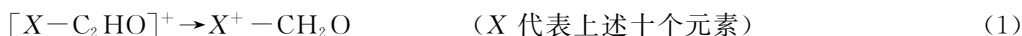
表 1 利用 B3PW91/6-311+G 方法计算的几何参数表

Tab. 1 The geometry parameters optimized using B3PW91/6-311+G theory level

	键长/Å				键角/(°)		
	R[O1C2]	R[C2H3]	R[C2H4]	R[O1X]	∠O1C2H3	∠O1C2H4	∠C2O1X
[HOCH ₂] ⁺	1.2429	1.0934	1.0905	0.9807	121.881	115.569	116.797
[LiOCH ₂] ⁺	1.2156	1.0993	1.0993	1.8064	120.661	120.662	179.959
[NaOCH ₂] ⁺	1.2125	1.1010	1.1010	2.1948	121.004	120.999	179.855
[KOCH ₂] ⁺	1.2355	1.0994	1.0994	2.5693	122.194	122.194	179.000
[BeOCH ₂] ⁺	1.2303	1.0959	1.0948	1.5471	120.603	118.587	155.823
[MgOCH ₂] ⁺	1.2193	1.0984	1.0983	2.0487	120.483	120.412	178.000
[CaOCH ₂] ⁺	1.2173	1.0990	1.099	2.2801	120.604	120.585	179.644
[BOCH ₂] ⁺	1.2483	1.0949	1.0931	1.4917	120.856	117.163	133.381
[AlOCH ₂] ⁺	1.2230	1.0977	1.0977	1.8791	120.264	120.232	179.551
[GaOCH ₂] ⁺	1.2185	1.0991	1.0977	2.2373	120.569	120.541	179.637

2.2 各体系的离解能

表 2 是计算得到的各种能量的数值。



在表 2(1)列中除氢质子与甲醛体系的离解能值(41.23 kJ/mol)(如按式(1)离解)较大外(属于一种强的作用),其余离解能数值的变化规律,同前面分析的离子同甲醛作用强弱的变化规律一致。但是对于第二族中的 Be^+ 、 Mg^+ 、 Ca^+ 同甲醛作用体系的离解能值在同一周期中最大,这可能是因为这三种离子的核外分别是 $2s^1$ 、 $3s^1$ 、 $4s^1$ 的成单电子,同羰基作用时电子云很容易转移到甲醛体系上,而如果从稳定体系中再离解成这三种离子,就要吸收更多的能量保持这种核外单电子的不稳定结构。



通过计算各原子的电离势(如按式(2)离解)发现:其数值要比计算式(1)所示体系的离解能值大得多,这说明从离子-甲醛体系中离解出原离子时,发生了电荷向甲醛的转移,使得甲醛中各键都保持饱和的共价键而呈电中性,因而整个体系的能量有所降低。



垂直电离势和绝热电离势值(如按式(3)离解)的变化规律,同上述离解能值的变化规律也相同,但是垂直电离势值要比绝热电离势值大,这是因为垂直电离势是原子与甲醛作用时在保持原稳定构型的前提下,电离出一个电子所需要的能量,但末态的结构构型不一定是一种稳定结构;而绝热电离势是电离出一个电子后剩下的体系结构也必须保持一种稳定构型。按式(3)离解所得数值同按式(2)离解所得数值相比,从前两主族原子同甲醛体系中电离出一个电子所需能量较小,而对于第三主族的 $[B-CH_2O]$ 、 $[Al-CH_2O]$ 、 $[Ga-CH_2O]$ 体系所需的能量都较大,这可能是因为第三主族的元素半径较小或 $3p$ 、 $4p$ 轨道的能量又较高,电子云弥散在整个体系中而使原子同甲醛的结合较强,所以其能量值要比按式(2)离解的值大,如 $[GaOCH_2]$ 体系的垂直电离势和绝热电离势值分别为 37.5 kJ/mol 和 33.44 kJ/mol。



如果按式(4)离解出一个原子和甲醛离子,所得到的值要比式(1)所示体系的离解能值大得多(除 $H-CH_2O$ 体系外,氢质子半径很小,吸电子的能力很强),这说明离解时发生电荷向 X 原子上转移要困难的多,电子云更易分布在甲醛上而使其保持电中性,而甲醛中各键都是饱和的共价键,要从中电离出一个电子是很困难的。其变化规律正同按式(1)离解的离解能值的变化规律相反,X 原子的半径越大,说明向其转移电荷越困难。而对第二主族的 Be 、 Mg 、 Ca 元素,核外最外 s 层上是成对电子,这种稳定结构使得以(4)式方式离解的离解能值在同一周期中最小。

2.3 电荷分布

表 3 是电荷分布的计算值。因为羰基上的氧呈现负电性,当离子与其作用时,部分电荷就要转移到离子上,电荷转移量的多少同离子半径的大小直接相关,离子半径越小,电荷转移量就越大,作用就强;否则作用就弱。从表中可看出:在同一主族中,电荷转移量呈减小的趋势,而在同周期中则呈增大的趋势。这一结果也验证了前面的结论。值得指出的是 $[H-CH_2O]^+$ 体系的离解能最大,转移的电荷占据 H 的 $1s$ 轨道,与 O 形成了离子键,但 H^+ 核外轨道数比 B^+ 离子的少,电荷转移量相比少一些,所以 $C=O$ 的双键性强些。

表 2 计算的按各种方式离解的能量值

Tab. 2 The dissociation energy calculated through various modes kJ/mol

	(1)	(2)	(3)	(4)	
	离解能	离解能	垂直电离势	绝热电离势	离解能
H	41.23	75.30	45.33	41.69	25.62
Li	8.49	30.51	25.03	23.98	36.46
Na	5.91	28.95	24.59	23.61	37.82
K	4.20	23.97	21.93	21.60	39.90
Be	15.06	49.43	45.94	34.60	25.30
Mg	7.64	41.41	37.76	33.76	25.9
Ca	6.96	32.97	27.99	26.87	33.66
B	14.30	47.75	54.02	53.35	26.21
Al	6.84	33.54	40.81	36.66	32.98
Ga	5.96	29.86	37.50	33.44	34.23

表3 电荷分布计算值表
Tab. 3 The calculation value of charge distribution

	O	C	H1	H2	X*
HCHO	-0.182 001	-0.211 358	0.196 679	0.196 679	
HOCH ₂	-0.026 733	-0.162 511	0.355 81	0.364 295	0.469 139
LiOCH ₂	-0.125 718	-0.272 357	0.280 172	0.280 181	0.837 221
NaOCH ₂	-0.220 144	-0.269 056	0.263 817	0.263 879	0.961 504
KOCH ₂	-0.265 155	-0.234 856	0.260 254	0.260 802	0.978 954
BeOCH ₂	0.159 500	-0.214 568	0.326 757	0.329 634	0.398 676
MgOCH ₂	-0.031 875	-0.271 259	0.288 536	0.289 396	0.725 202
CaOCH ₂	-0.076 477	-0.219 746	0.283 076	0.283 233	0.729 915
BOCH ₂	0.474 583	-0.254 061	0.357 627	0.361 279	0.060 572
AlOCH ₂	-0.066 222	-0.267 821	0.296 294	0.296 532	0.741 217
GaOCH ₂	-0.121 624	-0.268 452	0.279 568	0.279 812	0.830 695

* X代表各离子

另外,在[BeOCH₂]⁺体系中 Be⁺同甲醛的作用也比较强,O上的电荷为 0.1595,呈现正电性,整个甲醛上的电荷向离子方向移动(C、H上的电荷量都增加了),电子转移到 Be⁺的 2s 轨道上,并有部分电荷还占据它的 2p 轨道,O—Be 之间密集了较多的电荷,因而其体系的离解能(15.06 kJ/mol)较大;同样在[BOCH₂]⁺体系中 B⁺同甲醛的作用也比较强,O上的电荷为 0.474 583;而 B 上的电荷为 0.060 572 接近 0.0,意味着有大量的电荷转移到 2p 轨道上(B 的半径较小),由于 p 轨道的能量要比 s 轨道的能量高,因而 O—B 之间的作用要比 O—Be 之间的弱些,其体系的离解能为 14.30 kJ/mol。

电荷转移量的多少直接体现了体系稳定性的大小,电荷转移量越大,构型越稳定,离解能(电离势)越大。当一个稳定体系离解时就要发生电荷的转移,电荷转移要本着能量最小的途径进行,因而呈现一定的变化规律,这与各元素半径的大小变化紧密相关。不论是由同一族还是同一周期中的离子(原子)同甲醛组成的体系,电荷分布也趋于均匀,对于不同的离子(原子)核外轨道不同(数量多少和能量大小),但电荷始终占据最低能量轨道,因而使得整个体系能量最小,处于最稳定状态。

2.4 振动频率分析

图 2 为主要键的振动模式图,表 4 为各个体系的振动频率值。羰基的振动频率同其键的强弱相关,在同一族中振动频率增加,这是因为随离子半径的增加,离子同羰基上的氧的作用减弱,而使羰基自身的电子云密集、键长减小、强度得到增加;而在同周期中振动频率随其强度的减小而减小。

C=O 的振动模式在各体系中主要为伸缩振动^[7],在[NaCH₂O]⁺体系中 C=O 的伸缩振动频率最大为 1804.9 cm⁻¹、而[BCH₂O]⁺体系中最小为 1634.9 cm⁻¹,这说明 B⁺对羰基的影响显著,吸引较多的电子而使羰基的键长变大,强度减弱。在[HCH₂O]⁺体系中 C=O 的伸缩振动频率也较小,但 H⁺核外轨道数比 B⁺离子的少,电荷转移量相比少一些,所以 C=O 的双键性强些,伸缩振动频率为 1683.2 cm⁻¹。在[KCH₂O]⁺体系中羰基振动频率为 1747.8 cm⁻¹也较小,X—O 之间的振动模式主要为伸缩振动,其频率变化规律同它们之间作用强弱的规律一致。在同一族中振动频率增加;在同周期中振动频率逐渐减小。

C—H 键在离子影响下呈现不同的振动模式:面内弯曲、剪式振动、对称伸缩、非对称伸缩振动、面外弯曲振动等。伸缩振动的频率比剪式振动(1567.3 cm⁻¹(6)~1518.9 cm⁻¹(6))的大,其次是面内弯曲振动(1272.6 cm⁻¹(5)~1246.6 cm⁻¹(5)),面外弯曲振动的频率最小,(1223.4 cm⁻¹(4)~1255.9 cm⁻¹(5))。对于伸缩振动又分为对称伸缩振动(3103.1 cm⁻¹(8)~2988.1 cm⁻¹(8))和非对称伸缩振动(3295.0 cm⁻¹(9)~3072.1 cm⁻¹(9))。

表 4 各个体系的振动频率表

Tab. 4 Vibration frequencies of various species

	H	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	B	Al	Ga
(1)	1042.1	131.5	112.2	114.2	117.0	77.3	111.0	202.0	73.8	47.1
(2)	1116.0	199.9	156.9	118.9	221.3	142.5	149.4	240.9	117.0	127.1
(3)	1236.9	532.7	271.6	185.3	762.9	337.3	285.5	661.6	278.0	208.3
(4)	1386.9	1231.9	1223.6	1239.8	1244.4	1233.6	1223.4	1244.2	1233.5	1225.9
(5)	1484.1	1269.9	1270.8	1272.6	1257.7	1262.9	1264.3	1246.6	1255.2	1255.9
(6)	1683.2	1534.3	1535.3	1567.3	1524.6	1528.9	1528.2	1485.9	1518.9	1524.0
(7)	3101.1	1799.9	1804.9	1747.8	1745.0	1775.9	1782.5	1634.9	1742.9	1761.8
(8)	3252.9	3012.9	2991.7	2988.1	3063.2	3023.4	3015.4	3081.4	3031.1	3013.4
(9)	3595.0	3126.3	3096.1	3072.1	3199.0	3142.2	3129.9	3266.7	3154.1	3128.8

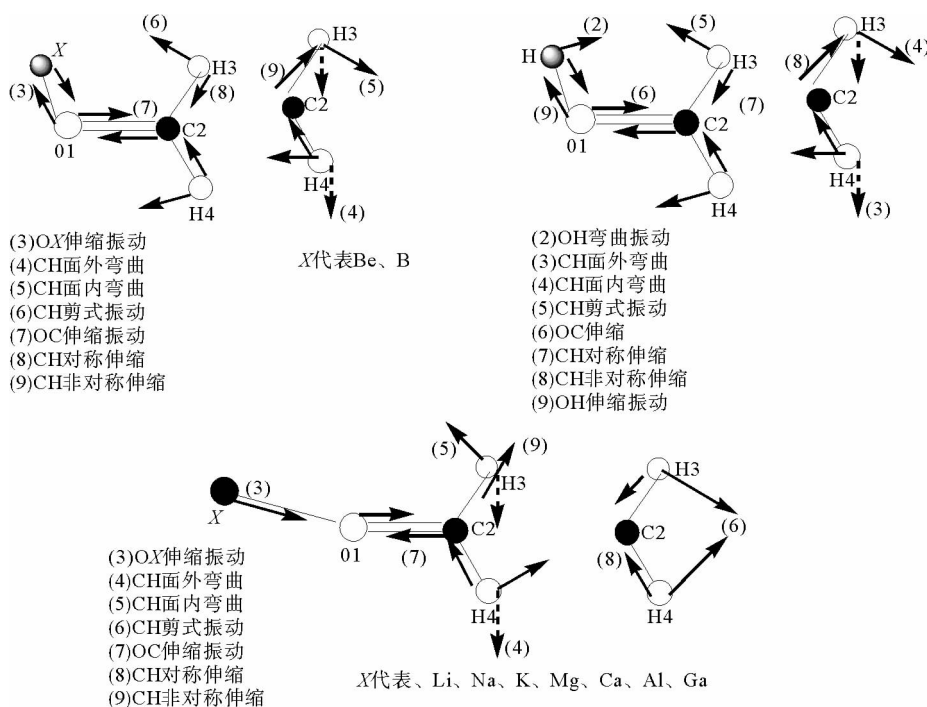


图 2 主要键的振动模式示意图

Fig. 2 Sketch of vibration modes of main bonds

3 结论

一价阳离子与甲醛易形成化学键结合,其中氢离子(H^+)离解能最大,是典型的离子化学键,而铍离子(Be^+)同氧间具有一定程度的共价特性。离解能的变化规律同离子半径的变化紧密相关,通常离子半径小,结合力强、复合物构型最稳定。从羰基向离子转移的电荷部分填充离子核外空轨道,从而使整个体系的能量降低;复合体系的振动频率受离子的影响显著,其中 B^+ 对羰基的影响最强,吸引较多的电子而使羰基的振动强度最弱,这是核外空轨道成分(p 轨道)最大的缘故。

参考文献:

[1]周盼盼. 分子间弱相互作用体系的理论研究:氢键、范德华相互作用和卤键[D]. 兰州:兰州大学,2010:8-29.
[2]靳涛. 钠离子同羰基衍生物的弱相互作用[J]. 河北大学学报:自然科学版,2004,24(4):382-386.

- Jin Tao. Weak interaction between Na and carbonyl derivatives[J]. Journal of Hebei University: Natural Science Edition, 2004, 24(4): 382-386.
- [3] Francisco T V, Balbuena P B. Pt(II) uptake by dendrimer outer pockets; 2. solvent-mediated complexation[J]. Journal of Physical Chemistry(A), 2008, 112: 4182-4193.
- [4] Pinney N, Kubicki J D, Middlemiss D S. Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 5727-5729.
- [5] Cakara D, Kleimann J, Borkovec M. Microscopic protonation equilibria of poly(amidoamine) dendrimers from macroscopic titrations[J]. Macromolecules, 2003, 36: 4201-4207.
- [6] Jin T, Li X, Sun H. Interaction mechanisms between poly(amido-Amine) and nano-silicon dioxide[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2012, 10: 24260-24265.
- [7] Jin T. Study of modification mechanism of ultrafine silica modified by PAMAM [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 217: 252-255.
- [8] Jin T, Zheng R. Structure and infrared radiation properties of metal oxides-doped cordierites using graded sintering synthesis [J]. Advanced Materials and Processes, 2011, 313: 140-143.

(责任编辑: 吕海亮)

(上接第 49 页)

- [27] 高锦屏, 郭东荣, 李健鹰, 等. 高温降滤失剂 APS 的合成及其使用性能[J]. 钻井液与完井液, 1993, 10(1): 21-23.
Gao Jinping, Guo Dongrong, Li Jianying, et al. Synthesis and using performance of APS as high temperature fluid loss additive[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1993, 10(1): 21-23.
- [28] 王中华. 油田用淀粉接枝共聚物研究与应用进展[J]. 断块油气田, 2010, 17(2): 239-241.
Wang Zhonghua. Progress in research and application of starch graft copolymer used for oilfield[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2010, 17(2): 239-241.
- [29] 王中华. CGS-2 具阳离子型接枝改性淀粉泥浆降滤失剂的合成[J]. 石油与天然气化工, 1995, 24(3): 193-196.
Wang Zhonghua. Synthesis of cationic graft modified starch mud fluid loss controlling agent CGS-2 [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1995, 24(3): 193-196.
- [30] 陈馥, 罗先波, 熊俊杰. 一种改性淀粉钻井液降滤失剂的合成与性能评价[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 850-852.
Chen Fu, Luo Xianbo, Xiong Junjie. Synthesis and function evaluation of modified starch drilling fluid loss additive[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(5): 850-852.
- [31] 王中华. AM/AMPS/DEDAAC/淀粉接枝共聚物钻井液降滤失剂的合成[J]. 化工时刊, 1998, 12(8): 21-23.
Wang Zhonghua. Synthesis of AM/AMPS/DEDAAC/starch graft copolymer filtrate reducer for drilling fluid[J]. Chemical Industry Times, 1998, 12(8): 21-23.
- [32] 王力, 万涛, 王娟, 等. 淀粉接枝 AM/SSS/DAC 降滤失剂的制备与性能[J]. 广州化工, 2012, 40(2): 59-62.
Wang Li, Wan Tao, Wang Juan, et al. Preparation and properties of starch grafted-poly(AM/SSS/DAC) fluid loss reducer [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(2): 59-62.
- [33] 王中华. AM/AA/MPTMA/淀粉接枝共聚物钻井液降滤失剂的合成[J]. 精细石油化工, 1998(6): 19-23.
Wang Zhonghua. Synthesis of the AM/AA/MPTMA/starch graft copolymer filtration reducer for drilling fluid [J]. Speciality Petrochemicals, 1998(6): 19-23.

(责任编辑: 吕海亮)