

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

鹼金屬凡得瓦爾錯合物之研究 (III)

Study of the van der Waals Complexes of the Alkali Metal Atoms (III)

計畫編號：NSC 88-2113-M-002-016

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：蘇志明 台灣大學化學系

一、中文摘要

我們 $H_nXCH_2YH_m$ ($XH_n, Y_m = OH, NH_2, SH_2, PH_2$) 分子，以分子軌域計算法，取得其內轉構型大域位能面。因這類分子皆有分子內氫鍵作用力。而氫鍵作用力通常都能以靜電作用力中的多極作用形式來近似。

在本篇論文裏，我們即以最高到電四級—四級的多級作用位能來表示這類型分子內的氫鍵作用力。經由這一系統性的物理函數分析過程，我們能分離出這一系列分子的氫鍵作用力和非常規作用力的大小，進而能較有系統的比較這一系列化合物的構型能量變化。本研究報告是到目前為止，對這一類型問題的解釋，唯一能提供完整而且一致性亦最好的理論論文。

關鍵詞：分子內氫鍵，非常規作用力，大域構型位能面。

英文摘要

The global internal rotation potentials of $H_nXCH_2YH_m$ ($XH_n, Y_m = OH, NH_2, SH_2, PH_2$) were obtained at the MP2/6-311+g(2d,p) level by scanning through the dihedral angles of the XH_n and YH_m functional groups with the remaining

nuclear coordinates being energy-minimized at the MP2/6-31G** level. The intramolecular hydrogen bonding between the XH_n and YH_m functional groups is represented by the general functional forms of the electric dipole-dipole, dipole-quadrupole, and quadrupole-quadrupole interactions. The through-direct-bond potentials between the functional group and its adjacent $-CH_2X$ or $-CH_2Y$ molecular fragment were represented by the conventional three Fourier terms. The general functional forms of these two types of potentials could adequately represent the global conformational potentials of these molecules. The present energy-decomposition analysis suggests that both the electrostatic interactions and the charge-delocalization interaction of the lone-pair electrons of the X or Y atom to its adjacent molecular fragment are equally important in determining the global conformational potentials, and the origin of the anomeric effect of these compounds could be quantitatively explained in terms of these two types of interactions. Quantitative comparisons of the anomeric interaction strengths and the related orbital interaction energies among the title

compounds were emphasized. Their general implications on the related molecular systems reported in the literature were also discussed.

Key words: Intramolecular H-bonding, Anomeric Interactions, Global conformation potentials.

二、計畫緣由及目的

在過去十年裡，鹼金屬和路易士鹼形成的凡得瓦爾錯合物，一直是物理化學家有興趣探討的系統。這一系列錯化合物可以以最簡單的形式，例如： $\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的簡單錯合物方式，也可以以非常複雜的形式，例如： $\text{Na} \cdot (\text{NH}_3)$ 或 $\text{Na} \cdot \text{Crown ether}$ 等電子溶離態方式存在。簡單的體系，例如： $\text{Na} \cdot (\text{NH}_3)$ 或 $\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，無論是理論或實驗上，我們已有一定程度的瞭解。較複雜的形式，例如 Na 溶於液氮的體系，實驗上的基本瞭解，及其在有機化學及無機化學的應用，亦已廣為人知。但其微觀理論的瞭解，仍然是不完整的。因為它牽涉了溶離電子 (solvated electron) 的狀態。而溶離電子的行為，受溶劑分子的結構、電子組態、分子個數影響相當大。電子本身的行為已經較原子、分子更能描述，和各種性質的溶劑分子的作用更形複雜。我們知道，瞭解電子轉移的過程，一直是凝相化學反應裡最重要的課題之一，而本計劃探討鹼金屬錯合物的物理和化學性質，是希望能對鹼金屬較「自由」的價電子，在各種環境下的行為，能有進一步的瞭解。最終的目的還是希望能多瞭解在介質的仲介下，電子轉移的現象。

過去幾年的工作使我們對一些凡得瓦

爾錯合物，像 $\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K} \cdot \text{NH}_3$ 和一些超鍵結化合物，像 K_2OH 、 K_2NH_2 、 K_3OH 、 $\text{K}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{K}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 等錯合物的結構和光游離行為，已取得一些初步的瞭解。對產生這些凡得瓦爾錯合物的過程也有些掌握。同時我們對簡單的凡得瓦爾分子的游離過程，也有進一步的理論探討，過去兩年，我們主要的工作是探討各種多官能基的路易士鹼分子對鈉和鉀錯合物的物理性質的影響。

三、結果與討論

過去一年，我們對雙官能基分子的構型位能面做完整的探討，期望能由此位能面，來瞭解構型間互相轉換的動力學。而且能由瞭解構型間的能量高低，可進而瞭解其鹼金屬錯合物的鍵結情形。所以是相當重要打基礎的工作。

整體來看，我們對簡單的路易士鹼和鹼金屬的瞭解已漸完備。比較複雜的路易士鹼分子，像酮類和醯胺類分子，則就不是那麼清楚了。主要是這類錯化合物離子對的電子組態能量和普通錯化合物態的能量相當接近，所以兩種不同的電子態開始有機會互相競爭。其化學性和物理性也開始多樣化。這一方向的理論計算和實驗都較麻煩。不過也將是未來探討的方向。相關的研究成果表列如下：

- (1) Yeh, T.-S.; Su, T.-M. "Conformational Analysis of the Molecular Complexes of Sodium with Methanol and 1,2-Ethandiol: Photoionization and *ab Initio* Molecular Orbital Studies" *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3115-3122.
- (2) Chang, Y.-P.; Su, T.-M.; "Intramolecular Hydrogen Bonding and Anomeric

Interactions in $H_nXCH_2YH_m$ (XH_n , $Y_m = OH, NH_2, SH_2, PH_2$): A Conformational Analysis" *J. Phys. Chem. A* **1999**, (In Press).

四、計畫成果自評

整個實驗進展，大致依照原先計劃，順利完成。不過願意修習物理化學方向的學生人數越來越少，人力狀況將是一大隱憂。