

从“电荷转移”到“ σ -空穴”: 卤键概念的形成和发展

蒋志武 袁振东*

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘要 19 世纪,许多含卤键的物质被发现,但人们并未意识到卤键的存在。1950 年,美国化学家 Mulliken 提出了电荷转移理论,这一理论使人们对卤键本质有了初步的认识,促使了卤键概念的形成。2007 年,美国化学家 Politzer 等提出了 σ -空穴理论,该理论使人们更深入理解了卤键本质,促进了卤键概念的发展。卤键理论不仅适用于卤键,也适用于其他分子间作用力。随着卤键等分子间作用力的广泛研究,卤键概念会更清晰,卤键理论也会有更广阔发展的前景。

关键词 电荷转移 σ -空穴 卤键 分子间作用力

From “Charge Transfer” to “ σ -Hole”: the Formation and Development of the Halogen Bond Concept

Jiang Zhiwu, Yuan Zhendong*

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, 453007)

Abstract In the 19th century, many halobonded substances were discovered, but people didn't realize the existence of halogenated bonds. In 1950, American chemist Mulliken put forward the theory of charge transfer. The theory of charge transfer makes people have a preliminary understanding of the nature of halogen bond and promotes the formation of the concept of halogen bond. In 2007, Politzer et al. proposed σ -hole theory, which makes people understand the nature of halogen bond more deeply and promotes the development of halogen bond concept. Halogen bond theory is not only applicable to halogen bond but also to other intermolecular interactions. With the extensive study of intermolecular forces such as halogen bond, the concept of halogen bond will be clearer and its theory will have a broader prospect.

Keywords Charge transfer, σ -Hole, Halogen bond, Intermolecular forces

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)定义,卤键是指含卤分子实体中,卤原子的亲电区域与同一或另一分子实体中亲核区域的净吸引作用^[1]。卤键作为一种类似氢键的分子间作用力,近年来成为化学与材料科学领域的热点研究方向。相比氢键,卤键具有更好的方向性、可协调性,广泛应用于晶体工程^[2]、超分子化学^[3]、药物设计^[4]等领域。虽然本世纪初才有了明确的卤键定义,但卤键的研究却早已展开了。科学家在研究卤键的过程中提出了电荷转移(Charge transfer)理论^[5]和 σ -空穴(σ -hole)理论^[6],这两个理论不仅促进了人们对卤键本质的认识,还促进了其他分子间作用力的发展。卤键概念发展史

呈现了新型分子间作用力概念形成的缩影,不仅可以增进人们对卤键的认识,也有利于理解其他新型分子间作用力。

迄今为止,除了有许多卤键理论^[5-7]和应用^[2-4]的研究外,也有一些涉及到卤键概念形成和发展的文献,如“*The Halogen Bond*”^[8]一文对卤键的研究历史进行了概述;“卤键的研究进展”^[9]一文概括了卤键早期的研究进展并论述了卤键的类型;“新型非共价相互作用—— σ -Hole 作用的研究进展”^[10]、“ *σ -Hole bond vs π -hole bond: a comparison based on halogen bond*”^[11]等文对 σ -空穴、 π -空穴进行了介绍。然而,关于卤键还有一些问题值得探讨,卤键概念是何时形成的? 它的

* 联系人,袁振东 男,教授,博士,主要从事化学史研究。E-mail: yuanzhendong64@126.com

发展经历了哪些阶段? 卤键研究有怎样的新进展? 为此, 本文梳理了早期含卤键物质的研究, 并以电荷转移理论和 σ -空穴理论的发展为线索系统论述卤键概念的形成和发展。

1 含卤键物质的发现: 卤键概念的萌芽

对含卤键物质的研究最早可追溯到 19 世纪初 $I_2 \cdots NH_3$ 的合成, $I_2 \cdots NH_3$ 是第一个合成出来的含卤键物质。1814 年, 法国化学家 Jean-Jacques Colin (1784~1865) 在盖-吕萨克实验室工作时偶然合成了 $I_2 \cdots NH_3$ 。他们发现干燥的碘与干燥的气态氨结合成一种有金属光泽的液体^[8]。1863 年, 英国物理学家、化学家 Frederick Guthrie (1833~1886) 通过向氨水中添加粉末状碘同样得到了 $I_2 \cdots NH_3$ 。Guthrie 将 $I_2 \cdots NH_3$ 命名为碘铵, 并首次对碘铵的组成与性质进行了详尽的表征与描述: 碘铵组成为 NH_3I_2 , 组成类似五氯化磷或者氯化铵。碘铵性质不稳定, 干燥条件下分解为碘和氨, 在水的作用下会分解、爆炸^[12]。

1819 年, 法国化学家 Pierre Joseph Pelletier (1788~1842) 和 Joseph Bienaimé Caventou (1795~1877) 发现在土的宁(番木鳖碱)中加入碘会产生结晶化合物。土的宁与碘形成的化合物为土的宁三碘化物, 其中 I_3^- 阴离子是由 I^- 和 I_2 相互作用形成的。这不仅是多卤素阴离子存在的第一个实验证据, 也是卤素单质能够与阴离子相互吸引的第一个实验证据。早期研究中发现碘在溶剂中随着碘离子的浓度增加而增加, 以及金属卤化物能够与碘发生反应, 都是用 I_3^- 的形成来作解释^[13]。1870 年, 丹麦化学家 Sophus Mads Jørgensen (1837~1914) 提出许多多碘生物碱都含有 I^- 和 I_2 , 发表了第一个有关多碘生物碱中 I^- 和 I_2 相互作用的主题研究^[14]。

1883 年, 德国化学家 O. Rhoussopoulos 发现喹啉与碘仿能够形成含卤键的加合物^[15]。1896 年, 美国化学家 Albert Benjamin Prescott (1832~1905) 发现吡啶能与一系列烷基碘化物相互作用, 从而形成吡啶·烷基碘加合物^[16]。这些物质的合成表明卤代烃和卤素分子某些性质是类似的, 能够与强碱性的给电子体作用形成卤键。

1896 年, 美国化学家 Ira Remsen (1846~1927) 和 James Flack Norris (1871~1940) 首次报

道了含氯键、溴键的卤素配合物, 他们描述了 I_2 、 Br_2 和 Cl_2 与胺类物质形成的 1:1 二聚体: 三甲胺与碘的无水乙醇溶液反应生产淡黄色沉淀, 淡黄色沉淀是三甲胺二碘化物 NMe_3I_2 ; 干燥的三甲胺与冷的液溴混合时会发生反应, 产生黄色的晶体, 这种晶体是三甲胺二溴化物 NMe_3Br_2 ; 干燥的氯气与干燥的三甲胺反应生产一种吸湿性强的白色固体 NMe_3Cl_2 。同样, 其他胺类物质像二甲胺也能在一定条件下与卤素单质作用产生卤键^[17]。

形成卤键的难易程度和卤原子的极化率、卤素的电负性是有关的。由于氟原子的极化率低、氟元素电负性强, 砹的同位素极不稳定、具有放射性, 因此, 在早期卤键物质的研究中并未发现这两种元素能够形成卤键的证据。1976 年, Ault 等^[18]通过红外光谱和拉曼光谱发现碱金属能与氟离子、氟分子形成 $M^+F_3^-$, 这是首次发现的含氟键的物质体系。2018 年, Guo 等^[19]通过比较碘和砹与其他电子给体形成的卤键碱度标度(一种物质作为卤素键受体的热力学倾向), 证明了碘化砹(AtI)中砹原子能够作为电子受体与电子给体相互作用形成卤键, AtI 比 I_2 更易形成卤键。

如上所述, 尽管在 19 世纪初期就发现了含卤键的物质, 但由于相关的价键理论还未形成, 对卤键结构性质等方面认识不足, 人们并未意识到卤键存在, 对含卤键物质的研究是浅层次、碎片化的。尽管没有认识到卤键的本质, 但含卤键物质的发现为之后卤键的研究打下了基础。20 世纪 50 年代左右, 价键理论已经较为完善, 分光光度计、X 射线等技术也开始应用于含卤键物质的研究, 使人们对含卤键物质的认识逐渐深入。特别是, 电荷转移理论的提出使得含卤键物质的研究逐渐呈现系统化。

2 电荷转移理论: 对卤键本质的初步解读

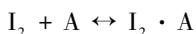
电荷转移理论的提出与早期碘溶液颜色以及碘溶液紫外可见光谱的研究有着密切联系。X 射线衍射法对卤键结构的测定也是基于电荷转移理论进行解释的。电荷转移理论同时促进了人们对卤键本质的认识, “卤键”这个术语就是在电荷转移理论盛行时期提出的, 卤键概念也在此期间形成。

1903 年, 美国化学家 Arthur Lachman (1873—?) 将碘溶解在纯溶剂中的颜色分为两

种:碘在烃类、卤代烃、二硫化碳等溶剂中的颜色是紫色的,在醇类、醚类、有机酸等溶剂中的颜色是棕色的^[20]。棕色溶液中的溶剂大多含有能够提供孤对电子的配位原子,科学家认为碘溶液的棕色是碘在溶液中形成配合物引起的^[5]。

1933 年,美国化学家 Audrieth Ludwig Frederick(1901~1967)发现碘和吡啶形成的溶液(棕色)有较高电导率, Frederick 认为碘在吡啶中会形成不稳定配合物 $C_5H_5N \cdot I_2$, 该配合物会发生不同形式的电离^[21]。1947 年,英国化学家 F. Fairbrother 发现碘在一些溶液中有偶极矩,苯中碘的偶极矩为 0.6D,甲苯中碘的偶极矩为 0.9D,1,4 二噁烷中碘的偶极矩为 1.3D^[22]。

1948 年, Benesi 等^[23]发现碘苯溶液的紫外可见吸收光谱上有两处吸收峰:一处为可见光区 500nm 的吸收峰,另一处为紫外光区 297nm 的吸收峰,且 297nm 的吸收峰是碘和苯都不具备的。此前,科学家对光谱的研究发现紫外光区的吸收峰是棕色溶液特有的。Benesi 首次从电子给体-受体的角度解释碘苯溶液的光谱:297nm 处吸收峰是电子给体苯和电子受体碘以 1:1 形成的配合物特有的。1949 年,他们提出碘的芳烃溶液中存在弱而可逆的配位平衡^[24]:



其中碘是电子受体,芳烃是电子给体。

1950 年,美国化学家 Robert Sanderson Mulliken(1896~1986)提出了电荷转移理论来解释和卤键相关的实验现象:碘和苯形成的配合物 ArI_2 中, Ar 的一个电子由 Ar 转移到 I_2 上形成 $Ar^+ \cdot I_2^-$, $Ar^+ \cdot I_2^-$ 是一组复共振体系,破坏了苯的六边形对称结构。297nm 的吸收峰是苯和碘都不具备的,但苯在 260nm 处有吸收峰的,苯的对称结构使得苯在 260nm 的吸收峰是禁阻跃迁。碘和苯形成的配合物 $Ar^+ \cdot I_2^-$ 破坏了苯的对称结构,使苯的吸收峰增强并向长波方向移动,从而在 297nm 处产生吸收峰,其他碘的棕色溶液也是电荷转移产生了复合物^[5]。

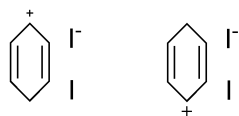
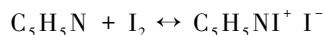


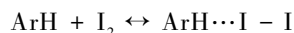
图 1 $Ar^+ \cdot I_2^-$ 复共振体系^[5]

Fig. 1 $Ar^+ \cdot I_2^-$ complex resonance system^[5]

转移,不仅仅限于形成卤键的配合物,所有配合物体系都可以用电荷转移理论解释:电荷从电子给体转移到电子受体形成配合物,这其中的作用力叫做电荷转移作用力,碘溶液的紫外光谱为电荷转移光谱,电荷转移光谱是电子转移过程中电子由基态向激发态跃迁产生的^[25]。同年, Mulliken 根据电荷转移程度将含卤键的物质分为 $[BX]^+ \cdots A^-$ 和 $B \cdots XA$ 内外两种配合物。碘在吡啶中形成了电荷转移程度大、较稳定的内配合物,溶液中产生了电离,所以碘的吡啶溶液具有较高的电导率:



碘与苯形成的是电荷转移程度小、不稳定的外配合物^[26]:



1954 年, Hassel 等^[27]首次使用 X 射线衍射法测定了卤键结构。他们对溴与 1,4 二噁烷所形成的加合物 $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ 的结构进行了测定, $Br \cdots O$ 的距离短于范德华半径, $Br-Br$ 的距离略长于游离溴分子中的键, $Br-Br \cdots O$ 的角度接近 180° , 这些结构是卤键特有的。1958 年, Hassel 等^[28]发现了 $Br_2 \cdots C_6H_6$ 的结构,这是首次发现 π 型卤键的立体结构。1968 年, Bent 等^[29]对当时已知的卤素配合物的晶体结构进行了全面论述:许多卤素配合物都具有和 $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ 或 $Br_2 \cdots C_6H_6$ 类似的结构。

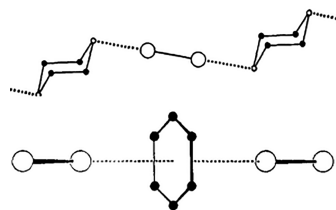


图 2 $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ (上) 和 $Br_2 \cdots C_6H_6$ (下)^[29]

Fig. 2 $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ (top) and $Br_2 \cdots C_6H_6$ (bottom)^[29]

X 射线衍射法使人们对卤键结构有了一定的认识,对电荷转移理论来说是观察配合物结构的重要工具,很长一段时间人们仍然是在电荷转移理论框架内来认识卤键。尽管人们在电荷转移理论下解释卤键的结构,电荷转移理论也能够很好地解释含卤键物质的光谱等研究,但却未能对 X 射线衍射的结果做出完美解释。二十世纪 50、60 年代,卤键研究领域蓬勃发展^[30]。随着时间的推移,卤键和电荷转移理论的研究慢慢变少。直到 90 年代,人们发现卤键在晶体工程领域的用途

1952 年, Mulliken 用量子力学理论解释电荷

后,卤键才重新进入人们的视野。尽管之后提出了 σ -空穴理论,电荷转移作用仍是影响卤键的因素之一,电荷转移理论仍在发展^[8]。

电荷转移理论使人们对卤键的本质有了初步的认识,在电荷转移理论的框架内卤键被认为是电荷转移作用力,人们常用电荷转移络合物来指代含卤键的物质。尽管还未出现卤键的定义,但人们逐渐认识到卤键这种特殊作用力的存在。Hassel 在其获得诺贝尔奖的致辞稿中也认为卤键是和氢键类似的^[30]。一些用来描述含卤键的术语也开始出现,卤键的概念可以认为伴随“卤键”术语的出现而形成。

1961 年,Zingaro 等^[31]在研究卤素与磷化氢氧化物和硫化物在溶液中形成的复合物时,首次使用“卤键”这个词语。尽管已经出现了“卤键”这个术语来描述卤键,但“卤键”依然没有被广泛应用。卤键仅仅是部分科学家用来描述某几种卤原子之间的作用力。

1983 年,Metrangolo 等^[32]首次使用“卤键”来概括固液气不同状态以及紫外、红外、X 射线等不同实验的研究结果,“卤键”这个术语才开始具有普遍意义。但由于还未弄清卤键本质,他们也没有明确卤键提出的定义。

3 σ -空穴理论:对卤键本质的新认识

20 世纪末到 21 世纪初,随着对卤原子各向异性的认识,尤其是 σ -空穴理论的提出,人们对卤键本质有了新的认识,开始出现卤键的定义,卤键的概念在不断发展。 σ -空穴理论是为解释卤原子各向异性提出的。

1963 年,Sakurai 等^[33]通过核四极距共振(Nuclear quadrupole resonance)和 X 射线衍射法发现 2,5-二氯苯胺能够以 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 键的方式形成两种结构。其中一种结构中 $\text{C}-\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 之间的夹角约为 160° ,而另一种结构中 $\text{C}-\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 之间的夹角分别为 175° 和 80° 。

1989 年,Desiraju 等^[34]将 $\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{R}$ (X 代表卤素, R 代表卤素、碳、氧等元素)体系分为两种类型:类型 I 和类型 II。类型 I 中, $\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}$ 的夹角分别为 θ_1 和 θ_2 ,且 θ_1 等于 θ_2 ;而类型 II 中, θ_1 约为 180° , θ_2 约为 90° 。类型 II 的形成是一个卤原子的亲电区域和另一个卤原子的亲核区域相互作用形成的,是卤键,而类型 I 只是色散力^[8]。

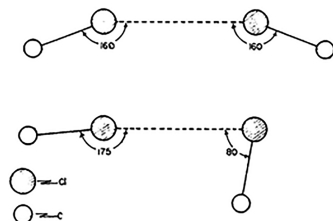


图 3 2,5-二氯苯胺中氯原子^[33]

Fig. 3 The chlorine atom of 2,5-dichloroaniline^[33]

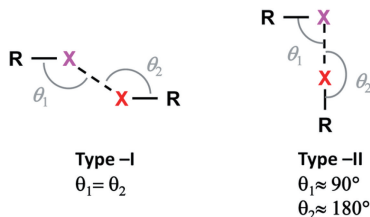


图 4 $\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{R}$ 体系的两种类型:类型 I (左) 和类型 II (右)^[8]

Fig. 4 Two types of $\text{R}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{R}$ system: type I (left) and type II (right)^[8]

1984 年,Ramasubbu 等^[35]通过剑桥晶体数据库对数百种晶体结构中的卤素进行分析,发现亲电试剂侧面进攻 $\text{C}-\text{X}$ 的 X ,而亲核试剂正面进攻 $\text{C}-\text{X}$ 的 X 。1992 年,美国化学家 Peter Politzer (1937~2022) 等对卤素原子的这种性质进行进一步的研究,发现氯、溴、碘三种原子能够同时与亲电试剂和亲核试剂作用,而氟原子不行。卤原子具有强电负性和较多孤对电子,是负电性的,因此卤原子能与亲核试剂作用使人困惑^[36]。

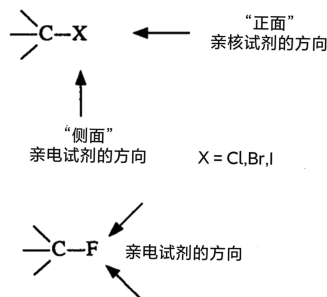


图 5 亲电试剂和亲核试剂进攻卤原子的方向^[36]

Fig. 5 The direction in which the electrophiles and nucleophiles attack the halon atoms^[36]

亲电试剂和亲核试剂与卤原子不同的方向相互作用,这种性质的发现也与卤原子静电势和表面静电势各向异性研究有关。某点的静电势,是指从无穷远处移动单位正电荷至该点时所需做的功^[37]。1987 年,加拿大化学家 Richard Frederick William Bader (1931—2012) 提出了静电势的新标

准:在电子密度为 0.001au 的等高线上对静电势计算,这部分大约包含了分子 97% 的电子电荷,被称为表面静电势^[38]。

1977 年,美国化学家 Peter Kollman (1944 ~ 2001)首次对卤原子静电势进行计算,发现氯分子、氟分子共价键延伸处具有静电势为正的点,而垂直原子核上方的区域存在静电势为负的点^[39]。1992 年, Politzer 对 CH_3F 、 CF_4 、 CH_3Cl 、 CCl_4 、 CH_3Br 、 CBr_4 六种分子中卤素原子的表面静电势进行了计算,结果表明: CCl_4 、 CH_3Br 、 CBr_4 这三种分子的卤原子正侧面的表面静电势为正负不同的值,而其他三个分子中卤原子的表面静电势无论正侧面都为负值^[36]。一般认为原子和阳离子的表面静电势为正值,卤素原子的表面静电势却呈现出了各向异性。

2007 年, Politzer 等提出 σ -空穴理论:对于一个卤素原子 X 来说,它的价电子排布式为 $s^2p_x^2p_y^2p_z^1$,此时卤原子未参与成键,它的平均电子密度是球对称的,表面静电势处处为正。当 X 原子与其他原子如 C 原子形成共价键时,电子密度会发生重排, p_x 与 p_y 两个轨道中的孤电子对不参与成键,且 p_x 与 p_y 垂直 C—X 键,相对于成键之前具有更高电子密度,表面静电势为负值。而 p_z 轨道中的未成对电子参与形成 C—X 键, p_z 轨道一端组成 C—X 键,具有高电子密度;另一端离 C—X 键较远,相对于成键之前,电子密度更低,表面静电势更容易显示正电性,表面静电势为正的区城称为 σ -空穴^[6]。

能否形成 σ -空穴与卤原子中 s 轨道参与 C—X 键的杂化程度有关,还与卤原子 X 和其相连基团 R 的吸电子能力有关。C—X 轨道中 s 轨道成分越多, X 原子的吸电子能力越强, R 基吸电子能力越弱,越不易形成 σ -空穴。氟原子有 25% 的 s 轨道参与了 C—X 键,是其他卤原子的两倍以上,且氟具有很强的吸电子能力,不易形成 σ -空穴^[40]。2011 年, Metrangolo 等^[41]对一系列含氟物质的晶体学数据进行测量,发现在固态和气态物质中,当氟原子与强吸电子基相连时,能够形成 σ -空穴。

σ -空穴理论最初源于卤键的研究,但除了解释卤键, σ -空穴自身也在不断发展。2007 年, Politzer 等提出 V^[42] 和 VI^[43] 族原子也能形成 σ -空穴。2009 年,他们发现 IV 族原子能够形成 σ -空穴^[44]。2010 年, Politzer 提出了 π -空穴概念,

σ -空穴、 π -空穴不仅适用于卤键,也能应用于氢键、硫键等其他分子间作用力的研究^[45]。2021 年, Mallada 等^[46]利用开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 观测到了四(4-溴苯) (4BrPhM) 甲烷中溴原子的 σ -空穴,为 σ -空穴的存在提供了可视化证据。

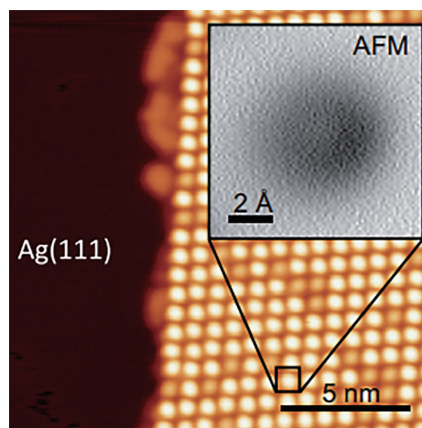


图 6 在 Ag(111) 表面 4BrPhM 的 KPFM 图^[46]

Fig. 6 KPFM imaging of 4BrPhM on the surface Ag (111)

虽然 σ -空穴理论能够较好解释卤键的性质,但并不是解释卤键的唯一标准。根据 σ -空穴理论的预测 CH_3Cl 不能形成卤键,事实上, CH_3Cl 和 $\text{O}=\text{CH}_2$ 能够形成卤键, σ -空穴理论没有考虑到电场极化对电子密度的影响^[47]。 σ -空穴、极化、色散等诸多因素共同决定了卤键的性质,科学家根据不同的理论量化卤键,却没有达到统一的共识^[8]。

无论是电荷转移还是 σ -空穴,所提出的卤键模型都类似 σ 共价键。2020 年, Kellett 等^[7]提出了卤原子与电子给体可以通过 p - p 轨道肩并肩的方式形成卤键,类似 π 键的形成。

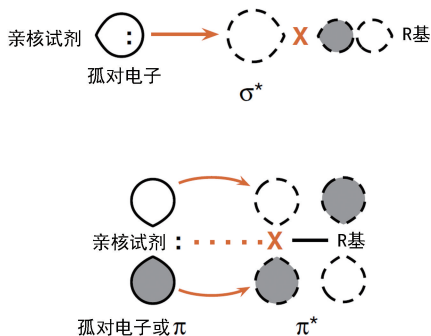


图 7 σ 型 (上) 和 π 型轨道模型 (下)^[7]

Fig. 7 σ type (top) and π type (bottom) orbital model^[7]

σ -空穴理论的研究过程使人们对卤键的本质有了新的认识,卤原子作为电子受体与电子给体

能够形成卤键的原因是卤原子中存在 σ -空穴, 卤原子的各向异性能够得到合理的解释, 人们开始提出卤键的定义。

2005 年, Metrangolo 提出了较为清晰的卤键概念: 卤键是指任何涉及卤素作为电子受体的非共价相互作用。卤键可以用符号 $D \cdots X-Y$ 来表示, 其中 X 是卤素, D 是任何电子供体, Y 是碳、氮、卤素等^[48]。Metrangolo 明确了卤键的定义之后, “卤键”这个术语才开始广泛应用, 以“卤键”为题的研究才开始增多。

2006 年, Glaser 等^[49]使用卤键来描述 $Ph-Cl \cdots H-CPhN = R'$ 中分子间作用力。同年, Metrangolo 等认为 Glaser 误用了卤键这一术语, $Ph-Cl \cdots H-CPhN = R'$ 中的键长和键角均不符合卤键的特征, 且氯原子充当的是电子供体而非受体。而 Glaser 又反驳了 Metrangolo, 认为应当扩展卤键的定义, 卤键这个术语来表示任何涉及卤素原子的相互作用, 无论它们是亲电还是亲核的。科学家在的定义上产生了分歧, 这就需要统一的标准来定义卤键。

2013 年, IUPAC 提出了权威的卤键定义: 当一个分子实体中卤素原子的亲电区域与另一个或同一分子实体中的亲核区域之间存在净吸引相互作用时, 就产生了卤键。分子实体指的是任何本质上或同位素性质不同的原子、分子、离子、自由基、络合物等, 可作为一个单独可区分的实体。典型的卤键用符号 $R-X \cdots Y$ 表示, $R-X$ 是卤键供体, X 是任何具有亲电区域或潜在亲电区域的卤素原子, Y 是卤键受体, 通常是具有至少一个亲核区域的分子实体^[1]。

2019 年, 印度化学家 Varadwaj 等^[50]提出从四原子体系定义卤键的新设想, 不仅要考虑 $R-X \cdots Y$ 中 R 的影响, 还应考虑与 Y 原子相连的原子的影响, 普拉迪普仅仅提出了新的定义视角, 能否这样定义卤键还需要理论与实验证明以及对卤键本质的进一步认识。现如今人们对卤键的定义依然是依据 IUPAC 的标准。

4 结语

通过上述分析可知, 卤键概念的发展主要经历三个阶段: (1) 概念的萌芽: 早期科学家发现了一些含卤键的物质, 但并未认识卤键的本质; (2) 概念的形成: 电荷转移理论使人对卤键本质有了初步认识, “卤键”术语开始出现, 卤键概念形成;

(3) 概念的发展: σ -空穴理论使人们对卤键本质有了新的认识, 促进了卤键概念的发展, 卤键的定义也有了统一的标准。电荷转移理论和 σ -空穴理论是科学家专门研究卤键而提出的, 同样可以运用于其他分子间作用力。可见, 卤键理论的发展对其他分子间作用力也起到积极的作用。随着卤键等分子间作用力的广泛研究, 卤键理论会发挥更加重要的作用, 人们会更深入认识卤键本质, 卤键概念也将不断向前发展。

参 考 文 献

- [1] Desiraju G R, Ho P S, Kloo L, et al. *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85(8): 1711~1713.
- [2] Mukherjee A, Tothadi S, Desiraju G R. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47(8): 2514~2524.
- [3] 王友兵, 石淑先. *化学通报*, 2012, 75(2): 106~113.
- [4] Jiang S, Zhang L, Cui D, et al. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1): 34750.
- [5] Mulliken R S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72(1): 600~608.
- [6] Clark T, Hennemann M, Murray J S, et al. *J. Mol. Model.*, 2007, 13(2): 291~296.
- [7] Kellett C W, Kennepohl P, Berlinguette C P. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3310.
- [8] Cavallo G, Metrangolo P, Milani R, et al. *Chem. Rev.*, 2016, 116(4): 2478~2601.
- [9] 赵影, 曾艳丽, 郑世钧, 等. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 2007, 31(1): 93~98.
- [10] 李巍, 曾艳丽, 孟令鹏. *河北师范大学学报: 自然科学版*, 2015(2): 152~156.
- [11] Wang H, Wang W, Jin W J. *Chem. Rev.*, 2016, 116(9): 5072~5104.
- [12] Guthrie F. *J. Chem. Soc.*, 1863, 16: 239~244.
- [13] Svensson P H, Kloo L. *Chem. Rev.*, 2003, 103(5): 1649~1684.
- [14] Jørgensen S M. *J. Prakt. Chem.*, 1870, 2(1): 347.
- [15] Rhoussopoulos O. *Ber. Deut. Chem. Gesell.*, 1883, 16(1): 202~203.
- [16] Prescott A B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1896, 18(1): 91~96.
- [17] Remsen I, Norris J F. *Am. Chem. J.*, 1896, 18: 90~95.
- [18] Ault B S, Andrews L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98(6): 1591~1593.
- [19] Guo N, Maurice R, Teze D, et al. *Nat. Chem.*, 2018, 10(4): 428~434.
- [20] Lachman A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1903, 25(1): 50~55.
- [21] Audrieth L F, Birr E J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55(2): 668~673.
- [22] Fairbrother F. *Nature*, 1947, 160(4055): 87.
- [23] Benesi H A, Hildebrand J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(8): 2832~2833.
- [24] Benesi H A, Hildebrand J H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949,

- 71(8): 2703~2707.
- [25] Mulliken R S. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74(3): 811~824.
- [26] Mulliken R S. J. Phys. Chem., 1952, 56(7): 801~822.
- [27] Hassel O, Hvorslef J. Acta Chem. Scand., 1954, 8(5): 873~873.
- [28] Hassel O, Stromme K O. Acta Chem. Scand., 1958, 12(5): 1146~1147.
- [29] Bent H A. Chem. Rev., 1968, 68(5): 587~648.
- [30] Hassel O. Science, 1970, 170(3957): 497~502.
- [31] Zingaro R A, Hedges R M. J. Phys. Chem., 1961, 65(7): 1132~1138.
- [32] Metrangolo P, Neukirch H, Pilati T, et al. Acc. Chem. Res., 2005, 38(5): 386~395.
- [33] Sakurai T, Sundaralingam M, Jeffrey G A. Acta Crystallogr., 1963, 16(5): 354~363.
- [34] Desiraju G R, Parthasarathy R. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111(23): 8725~8726.
- [35] Ramasubbu N, Parthasarathy R, Murray-Rust P. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108(15): 4308~4314.
- [36] Brinck T, Murray J S, Politzer P. Int. J. Quantum Chem., 1992, 44(S19): 57~64.
- [37] 崔瑜瑾, 晋卫军. 化学教育(中英文), 2018, 39(14):11.
- [38] Bader R F W, Carroll M T, Cheeseman J R, et al. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109(26): 7968~7979.
- [39] Kollman P. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99(15): 4875~4894.
- [40] Politzer P, Lane P, Concha M C, et al. J. Mol. Model., 2007, 13(2): 305~311.
- [41] Metrangolo P, Murray J S, Pilati T, et al. Cryst. Growth Design, 2011, 11(9): 4238~4246.
- [42] Murray J S, Lane P A T, Politzer P. Int. J. Quantum Chem., 2007, 107(12): 2286~2292.
- [43] Murray J S, Lane P, Clark T, et al. J. Mol. Model., 2007, 13(10): 1033~1038.
- [44] Murray J S, Lane P, Politzer P. J. Mol. Model., 2009, 15(6): 723~729.
- [45] Politzer P, Murray J S, Clark T. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12(28): 7748~7757.
- [46] Mallada B, Gallardo A, Lamanec M, et al. Science, 2021, 374(6569): 863~867.
- [47] Clark T, Politzer P, Murray J S. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2015, 5(2): 169~177.
- [48] Metrangolo P, Neukirch H, Pilati T, et al. Acc. Chem. Res., 2005, 38(5): 386~395.
- [49] Glaser R, Murphy R F. CrystEngComm, 2006, 8(12): 948~951.
- [50] Varadwaj P R, Varadwaj A, Marques H M. Inorganics, 2019, 7(3): 40.