

山西大学

2012 届博士学位论文

含硼二元团簇 几何结构与成键特征研究

作者姓名	李大枝
指导教师	李思殿 教授
学科专业	无机化学
研究方向	计算化学
培养单位	分子科学研究所
学习年限	2008 年 9 月至 2012 年 6 月

二〇一二年六月

Thesis for Doctor's degree, Shanxi University, 2012

**Investigations on Geometrical Structures and Bonding
Characteristics of Boron-Containing Binary Clusters**

Student Name	Da-Zhi Li
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2008.09-2012.06

June, 2012



目 录

中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	IV
第一章 前言.....	1
1.1 团簇.....	1
1.2 含硼团簇.....	1
1.3 团簇研究的理论基础.....	3
1.3.1 薛定谔方程.....	3
1.3.2 从头算法.....	4
1.3.3 密度泛函理论.....	5
1.3.4 势能面.....	5
1.3.5 等瓣相似性.....	6
1.4 AdNDP 程序.....	6
1.5 本论文的研究思路及主要研究内容.....	7
第二章 含端 η^1 -Au 及桥 η^2 -Au 的硼金和碳金团簇.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 研究方法.....	12
2.3 结果与讨论.....	12
2.3.1 $BAu_n^{0/}$ ($n=1-4$).....	12
2.3.2 $C_2Au_n^+$ ($n=1, 3, 5$) 和 C_2Au_n ($n=2, 4, 6$).....	19
2.4 结论.....	28
第三章 平面 π 芳香性 $C_{3h} B_6H_3^+$ 、 $C_{2v} B_{10}H_5$ 和 π 反芳香性 $C_{2h} B_8H_4$	29
3.1 引言.....	29
3.2 研究方法.....	30
3.3 结果和讨论.....	31
3.3.1 $B_6H_3^+$ 和 $C_3H_3^+$	31
3.3.2 B_8H_4 和 C_4H_4	33
3.3.3 $B_{10}H_5$ 和 $C_5H_5^-$	35
3.4 结论.....	39
第四章 芳香性共轭硼烯 $D_{2h} B_4H_2$ 、 $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$	41

4.1 引言	41
4.2 研究方法	41
4.3 结果与讨论	42
4.3.1 共轭硼烯结构和轨道分析.....	42
4.3.2 AdNDP 和 ELF 分析.....	46
4.3.3 阴离子的电子剥离能和光电子能谱	48
4.3.4 小结	50
4.3.5 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ (A= Au 和 BO) 结构及性质研究.....	50
4.4 结论	59
第五章 以 η^2-BO 或 η^2-BS 为桥基的 $B_2A_6^{0-}$ 团簇(A=BO 和 BS).....	61
5.1 引言	61
5.2 研究方法	62
5.3 结果与讨论	62
5.3.1 结构特征	62
5.3.2 成键特征	65
5.3.3 稳定性研究	66
5.3.4 红外(IR)和紫外 (UV-vis) 谱图.....	67
5.4 结论	69
第六章 环硼氧烷 $B_3O_3X_3$(X=H, BO)及其过渡金属夹心化合物	71
6.1 引言	71
6.2 研究方法	71
6.3 结果与讨论	72
6.3.1 D_{3h} 对称性的 B_6O_6 与苯.....	72
6.3.2 包含 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3X_3$ (X=H,BO)单体的三明治型化合物	74
6.3.3 分子轨道分析	77
6.3.4 热力学稳定性	79
6.4 结论	79
第七章 总结与展望.....	81
7.1 本论文主要结论.....	81
7.2 工作展望.....	82
参考文献	85

攻读博士学位期间取得的研究成果	98
致 谢	99
个人简况及联系方式	100
承 诺 书	101
学位论文使用授权声明	102

Contents

Chinese Abstract	I
Abstract	IV
Chapter 1 Preface	1
1.1 Clusters	1
1.2 Boron Clusters	1
1.3 Theoretical Basis.....	3
1.3.1 Schrödinger Equation	3
1.3.2 <i>Ab Initio</i> Molecular Orbital Method.....	4
1.3.3 Density Functional Theory	5
1.3.4 Potential Energy Surface	5
1.3.5 Isolobal Analogy.....	6
1.4 AdNDP Program.....	6
1.5 Research Ideas and Main Content	7
Chapter 2 Terminal η^1-Au and Bridging η^2-Au in Boron Aurides and Carbon Aurides Clusters	11
2.1 Introduction.....	11
2.2 Calculation Methods	12
2.3 Results and Discussion	12
2.3.1 $\text{BAu}_n^{0/-}$ ($n=1-4$).....	12
2.3.2 C_2Au_n^+ ($n=1, 3, 5$) and C_2Au_n ($n=2, 4, 6$)	19
2.4 Conclusion	28
Chapter 3 Planar π-aromatic $\text{C}_{3h}\text{B}_6\text{H}_3^+$, $\text{C}_{2v}\text{B}_{10}\text{H}_5^-$ and π-antiaromatic $\text{C}_{2h}\text{B}_8\text{H}_4$	29
3.1 Introduction.....	29
3.2 Calculation Methods	30
3.3 Results and Discussion	31
3.3.1 B_6H_3^+ and C_3H_3^+	31
3.3.2 B_8H_4 and C_4H_4	33
3.3.3 $\text{B}_{10}\text{H}_5^-$ and C_5H_5^-	35

3.4 Conclusion	39
Chapter 4 Double-Chain Conjugated Aromatic Borenes D_{2h} B_4H_2, C_{2h} B_8H_2 and C_{2h} $B_{12}H_2$	41
4.1 Introduction.....	41
4.2 Calculation Methods	41
4.3 Results and Discussion	42
4.3.1 Structures and Molecular Analyses	42
4.3.2 AdNDP and ELF Analyses.....	46
4.3.3 Electron Detachment Energies and PES Spectra.....	48
4.3.4 Summary	50
4.3.5 Structures and Characteristics of $B_9A_2^{0-}$ and $B_9A_2^{0-}$ (A=Au, BO).....	50
4.4 Conclusion	59
Chapter 5 $B_2A_6^{0-}$ (A= BO and BS) with Bridging η^2-BO or BS	61
5.1 Introduction.....	61
5.2 Calculation Methods	62
5.3 Results and Discussion	62
5.3.1 Structures and Properties.....	62
5.3.2 Bonding Characteristics.....	65
5.3.3 Thermodynamic Stabilities	66
5.3.4 IR Spectra and UV-vis Spectra.....	67
5.4 Conclusion	69
Chapter 6 Boroxine $B_3O_3X_3$ (X=H,BO) Clusters and Their Sandwich-type Compounds	71
6.1 Introduction.....	71
6.2 Calculation Methods	71
6.3 Results and Discussion	72
6.3.1 D_{3h} B_6O_6 and Benzene	72
6.3.2 $B_3O_3X_3$ (X=H,BO) Sandwich-type Compounds	74
6.3.3 Molecular Orbital Analyses.....	77
6.3.4 Thermodynamic Stabilities.....	79
6.4 Conclusion.....	79

Chapter 7 Conclusions and Prospects	81
7.1 Main Conclusions.....	81
7.2 Prospects.....	82
References	85
Research achievements	98
Acknowledgement	99
Personal profiles	100
Letter of commitment	101
Authorization statement	100

中文摘要

随着计算机技术和计算方法的飞速发展,理论计算已成为预测和研究新型团簇结构与性质的重要手段。近年来,纯硼和含硼二元团簇研究受到广泛关注,但其结构规则和性质变化规律尚不清楚。本文采用密度泛函理论和从头算方法,基于等瓣相似性和等价电子原理,对系列硼氢团簇、碳金团簇、硼金团簇和硼氧团簇的几何结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究,为其实验和应用研究提供理论基础。

1. 含端 η^1 -Au 及桥 η^2 -Au 的硼金和碳金团簇

基于从头算理论和密度泛函理论,对 $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$)金硼烷的几何结构、电子结构特征和阴离子基态结构的光电子能谱进行了研究。研究发现, $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$)团簇具有与 $\text{BH}_n^{-/0}$ 相似的几何结构,进一步证明了 H/Au 相似性;自然振动理论(NRT)分析证明在 $\text{BAu}_n^{-/0}$ 簇($n=2-4$)中,端 η^1 -Au 与中心硼原子间的相互作用主要是共价作用。探讨了 BAu_4 作为结构单元形成 LiBAu_4 的可能性,为在实验室中合成 LiBAu_4 及其它含有 $[\text{BAu}_4]$ 结构单元的固体无机盐提供了理论基础。

采用密度泛函理论对含双碳的碳金二元团簇 C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$)和 C_2Au_n ($n=2,4$)的结构和性质进行了研究。碳金二元团簇低能量异构体中, Au 原子既可以作为端 η^1 -Au 也可以作为桥 η^2 -Au, 其形成规则是:当 Au 原子数少于 3 时, Au 原子优先选择端配的方式与 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 结合;当 Au 原子数等于 3 时,第 3 个 Au 原子更倾向于以侧配的方式与 $\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}$ 结合形成稳定的路易斯酸碱电子对结构 $[\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}]\text{Au}^+(\text{C}_{2v})$;当 Au 原子数超过 3 时,开始出现 -Au_3 结构单元,该三角形结构单元类似于 H, 可以采取端配或侧配的不同方式与 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 及 $\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}$ 结合。 Au_3^+ 结构单元的稳定性源于离域 $3c-2e$ σ 键的存在。我们的研究结果将 H/Au 相似性扩展到 H^+/Au_3^+ 相似性,对于设计含金催化剂和纳米材料具有重要意义。

2. 平面 π 芳香性 $\text{C}_{3h}\text{B}_6\text{H}_3^+$ 、 $\text{C}_{2v}\text{B}_{10}\text{H}_5^-$ 及 π 反芳香性 $\text{C}_{2h}\text{B}_8\text{H}_4$

对缺氢体系 B_{2n}H_n ($n=3,4,5$)的电子结构和成键特征等进行了研究。研究发现具有完美平面结构、 C_{3h} 对称性的 B_6H_3^+ 和具有双链结构、 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 及 C_{2v} 对称性的 $\text{B}_{10}\text{H}_5^-$, 分别对应于环丙烯阳离子 $\text{D}_{3h}\text{C}_3\text{H}_3^+$ 、环丁二烯 $\text{D}_{2h}\text{C}_4\text{H}_4$ 和环戊二烯阴离子 $\text{D}_{5h}\text{C}_5\text{H}_5^-$ 。平面结构中顶点共享的 B_3 三角形单元相当于环状碳氢化合物中的一

个 C 原子。详细的 AdNDP 分析和核独立化学位移(NICS)数值分析进一步揭示了该类硼氢化物及其相应碳氢化合物的成键特征和芳香性。

3. 芳香性共轭双链硼烯 $D_{2h} B_4H_2$ 、 $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$

在密度泛函水平上, $B_{2n}H_2$ 芳香性共轭双链 $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 均为体系的最低能量异构体, 这些链状共轭硼烯分别对应于链状共轭烯烃 C_nH_{n+2} 中的乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。共轭硼烯链中的一个 B_4 菱形单元相当于不饱和碳氢链中的一个 $C=C$ 结构单元。详细的 AdNDP 和 ELF 分析结果进一步揭示了该类硼烯的成键特征和芳香性。成键分析还表明, 双链状的 $B_3H_2^-$, $B_5H_2^-$ 和 $B_6H_2^-$ 有一个离域 π 轨道, $B_7H_2^-$, $B_9H_2^-$ 和 $B_{10}H_2^-$ 有两个离域 π 轨道, $B_{11}H_2^-$ 有三个离域 π 轨道也分别类似于乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。该研究丰富了硼氢化合物和碳氢化合物间的对应关系, 有助于理解双链交织全硼纳米结构的稳定性。

基于上述对 $B_8H_2^{0-}$ 和 $B_9H_2^{0-}$ 结构与性质的研究, 进一步分析 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ ($A=$ Au 和 BO) 的结构及热力学稳定性。研究表明: 在双链结构的裸 B_8^{0-} 和 B_9^{0-} 团簇两端不饱和 B 上键合端 η^1 -Au 或 -BO 基, 均可以得到完美平面的类似其相应硼氢化合物的基态稳定结构, 端 η^1 -Au 及 -BO 基不改变 B_8^{0-} 和 B_9^{0-} 骨架及离域 π 键分布; Au/H 相似性及 H/BO 相似性在 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ ($A=H, Au$ 和 BO) 中依然存在, BO 可以作为稳定的结构单元存在于富硼的硼氧化物中。该计算结果对硼氧化物或硼金化合物的结构及成键特征研究具有指导作用。

4. 含桥 η^2 -BO 和 η^2 -BS 的 $B_2A_6^{0-}$ 团簇 ($A=$ BO 和 BS)

对 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的几何结构和电子特征及其阴离子的几何结构进行了研究。表明在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^{0-}$ 和 $B_2(BS)_6^{0-}$ 的稳定结构中, $B\equiv O$ 和 $B\equiv S$ 类似于 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 中的 H 原子, 既可以作为端基, 又可以作为桥基。AdNDP 分析进一步揭示了其成键特征。与 D_{3d} 对称性的 $B_2H_6^-$ 不同, $B_2(BO)_6^-$ 和 $B_2(BS)_6^-$ 的阴离子的 D_{2h} 对称性结构稳定, 说明 $B\equiv O$ 和 $B\equiv S$ 与 H 原子相比, 更容易作为桥基。为方便将来的实验室研究, 对 D_{2h} $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的红外(IR)和紫外(UV-vis)谱图进行了模拟。该部分的研究与之前我们对硼氧化物的研究结合在一起, 为将来硼的氧化物及硼的硫化物的结构研究进一步拓展了研究思路。

5. 环硼氧烷 $B_3O_3X_3$ ($X=H$ 和 BO) 及其过渡金属夹心化合物

计算结果表明, B_6O_6 簇的基态结构与人们所熟知的无机苯 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 类似, 具

有和苯相似的几何结构和电子结构。 D_{3n} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 $B_3O_3H_3$ 都可以作为稳定配体与 Cr 原子形成热力学上的稳定夹心化合物, Cr 原子 3d 轨道与 $B_3O_3X_3$ ($X=H,BO$) 离域 π 轨道间的相互作用使得系列半夹心、夹心和三层夹心化合物保持稳定。 $B_3O_3X_3$ ($X=H,BO$) 配体可以进一步生成 $[B_3O_3X_3]_nCr_{n-1}$ ($X=H,BO$) ($n \geq 4$) 一维链状夹心化合物。本文研究结果引入了一类含 B_3O_3 六元环的新颖无机配体, 丰富了配位化学的内容。

关键词: 含硼二元团簇; 从头计算; 几何结构; 电子结构; 等瓣相似性; 芳香性

ABSTRACT

Along with the rapid development of computer technology and computational methodologies, theoretical computation has become an important way for predicting and studying the structures and characteristics of novel clusters. Recently, pure boron and boron-containing binary clusters have attracted wide attention. However, the rules on structures and properties of the boron-containing binary clusters are not clear. A systematic density functional theory and wave function theory investigation on the geometrical structure, electronic structures, bonding characteristics, thermodynamic stabilities and spectrum characteristics of boron containing binary clusters, such as boron hydrides, boron oxides and boron-gold has been performed in this thesis. We aim to provide a theoretical basis for their experimental and applied researches.

1. Terminal η^1 -Au and Bridging η^2 -Au in Boron-gold and Carbon-gold Clusters

An *ab initio* theoretical investigation on the geometrical, electronic structures and photoelectron spectroscopies (PES) of BAu_n^{-0} ($n=1-4$) clusters has been performed. Density functional theory (DFT) and coupled cluster method (CCSD(T)) calculations indicate that BAu_n^{-0} ($n=1-4$) clusters with η^1 -Au possess similar geometrical structures and bonding patterns with the corresponding boron hydrides BH_n^{-0} ($n=1-4$). Natural resonant theory (NRT) analyses showed that the B-Au interactions in BAu_n^{-0} clusters ($n=2-4$) are mainly covalent. The PES spectra of the BAu_n^- anions and the Au-B stretching vibrations of the BAu_n neutrals ($n=1-4$) are simulated. The investigation on BAu_4^- unit served as the building block provides a theoretical basis for the synthesis of LiBAu_4 and other $[\text{BAu}_4]^-$ -containing inorganic solids.

A systematic density functional theory investigation on C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$) and C_2Au_n ($n=2,4,6$) indicates that gold atoms serve as terminal η^1 -Au in the

chain-like C_s C_2Au^+ ($C=C-Au^+$) and $D_{\infty h}$ C_2Au_2 ($Au-C\equiv C-Au$) and as bridging η^2 -Au in the side-on coordinated C_{2v} $C_2Au_3^+$ ($[Au-C\equiv C-Au]Au^+$) and C_s $C_2HAu_2^+$ ($[Au-C\equiv C-Au]Au^+$). However, when the number of gold atoms reaches four, they form stable gold triangles ($-Au_3$) in the head-on coordinated C_{2v} C_2Au_4 ($Au-C\equiv C-Au_3$) and the side-on coordinated C_{2v} $C_2Au_5^+$ ($[Au-C\equiv C-Au]Au_3^+$). The high stability of Au_3 triangles originates from the fact that an equilateral D_{3h} Au_3^+ cation possesses a completely delocalized three-center-two-electron (3c-2e) σ bond and therefore is σ -aromatic in nature. The extension from H/Au analogy to H/ Au_3 analogy established in this work may have important implications in designing new gold-containing catalysts and nano-materials.

2. Planar π -aromatic C_{3h} $B_6H_3^+$, C_{2v} $B_{10}H_5^-$ and π -antiaromatic C_{2h} B_8H_4

Extensive structural searches and wave function theory calculations have been performed for $B_{2n}H_n$ ($n=3,4,5$). We predict the existence of the perfectly planar triangle C_{3h} $B_6H_3^+$, the double-chain C_{2h} B_8H_4 and the planar C_{2v} $B_{10}H_5^-$ which are the inorganic analogues of cyclopropene cation D_{3h} $C_3H_3^+$, cyclobutadiene D_{2h} C_4H_4 , and cyclopentadiene D_{5h} $C_5H_5^-$ in both geometrical and electronic structures, respectively. Here, a vertex-sharing B_3 triangle in planar boron hydride clusters is equivalent to a C atom in the well-known hydrocarbon clusters. Detailed adaptive natural density partitioning (AdNDP) and the nucleus independent chemical shifts (NICS) analyses further unravel the bonding patterns and overall aromaticity of C_{3h} $B_6H_3^+$, C_{2h} B_8H_4 and C_{2v} $B_{10}H_5^-$.

3. Aromatic Double-Chain Conjugated D_{2h} B_4H_2 , C_{2h} B_8H_2 and C_{2h} $B_{12}H_2$

Based upon comprehensive theoretical investigations and known experimental observations, we predict the existence of the aromatic double-chain (DC) planar D_{2h} B_4H_2 , C_{2h} B_8H_2 and C_{2h} $B_{12}H_2$ which all appear to be the lowest-lying isomers of the systems at DFT level. These conjugated aromatic borenes turn out to be the boron hydride analogues of the conjugated ethylene D_{2h} C_2H_4 , 1,3-butadiene C_{2h} C_4H_6 , and 1,3,5-hexatriene

$C_{2h} C_6H_8$, respectively, indicating that a B_4 rhombus in $B_{2n}H_2$ borenes ($n=2, 4, 6$) is equivalent to a C=C double bond unit in the corresponding C_nH_{n+2} hydrocarbons. Detailed canonical molecular orbital (CMO), AdNDP, and electron localization function (ELF) analyses unravel the bonding patterns of these novel borene clusters and indicate that they are all overall aromatic in nature with the formation of islands of both σ - and π - aromaticity. The double-chain planar or quasi-planar $C_{2v} B_3H_2^-$, $C_2 B_5H_2^-$, and $C_{2h} B_6H_2$ with one delocalized π orbital, $C_{2v} B_7H_2^-$, $C_2 B_9H_2^-$, and $C_{2h} B_{10}H_2$ with two delocalized π orbitals, and $C_{2v} B_{11}H_2^-$ with three delocalized π orbitals are found to be analogous in π -bonding to $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$, and $C_{2h} B_{12}H_2$, respectively. The results obtained in this work enrich the analogous relationship between hydroborons and their hydrocarbon counterparts and help to understand the high stability of all-boron nanostructures which favor the formation of double-chain substructures.

Theoretical evidences strongly suggest that the ground states of the $B_nA_2^{0-}$ ($n=8, 9$; $A=Au$ and BO) all can be obtained by connecting two terminal η^1-Au or η^1-BO to the corner B atoms. The distributions of the localized π bonds of the B_8 and B_9 skeleton have not been changed by the terminal η^1-Au or η^1-BO . The Au/H and H/BO analogy all still exist in $B_nA_2^{0-}$ ($n=8,9$; $A=H,Au$ and BO). The BO group exists as stable unit in the boron-rich boron oxide.

4. $B_2A_6^{0-}$ ($A= BO$ and BS) Clusters with Bridging η^2-BO or η^2-BS

The investigation on the geometrical and electronic properties of $B_2(BO)_6^{0-}$ and $B_2(BS)_6^{0-}$ have been performed by density functional theory (DFT) using the B3LYP and BP86 methods, for comparison of their predicted structures with those of the well known B_2H_6 . Similar to H atoms in the corresponding boranes, both BO and BS units can serve as terminal and bridging groups in $D_{2h} B_2(BO)_6^{0-}$ and $B_2(BS)_6^{0-}$, respectively. As analogues of diborane (B_2H_6), $D_{2h} B_2(BO)_6$ and $B_2(BS)_6$ with two bridging η^2-BO or η^2-BS groups are the most interesting candidates possible to be targeted in

future experiments. AdNDP analyses further unravel the bonding patterns. Different from that of classical D_{3d} $B_2H_6^-$, D_{2h} $B_2(BO)_6^-$ and $B_2(BS)_6^-$ with two bridging η^2 -BO or η^2 -BS groups are more stable than their corresponding D_{3d} structures. The IR spectra and UV-vis spectra of D_{2h} $B_2(BO)_6$ and $B_2(BS)_6$ have been simulated to facilitate their future experimental characterizations. The boronyl pattern we proposed builds a clear structural link between boron oxides or boron sulfides and boron hydrides.

5. Boroxine $B_3O_3X_3$ (X=H and BO) Clusters and Their Transition-metal Sandwich Compounds

Based upon extensive density functional theory calculations, molecular analyses and natural resonance theory (NRT) analyses, we predict the existence of the perfectly planar D_{3h} B_6O_6 ($1, ^1A_1'$) we prefer to as boronyl boroxine which is the ground states of the systems and the boron oxide analogue of benzene D_{6h} C_6H_6 . A density functional theory investigation on half-sandwich-type C_{3v} $B_3O_3X_3Cr$, full-sandwich-type D_{3d} $[B_3O_3X_3]_2Cr$, and triple-decker complexes $[B_3O_3X_3]_3Cr_2$ (X=H, BO) containing $B_3O_3H_3$ or $B_3O_3(BO)_3$ ligands has been performed. Both $B_3O_3H_3$ and $B_3O_3(BO)_3$ units serve as robust inorganic ligands in $B_3O_3X_3Cr$, $[B_3O_3X_3]_2Cr$ and $[B_3O_3X_3]_3Cr_2$ (X=H, BO) complex series. Effective d- π coordination interactions between the partially filled 3d orbitals of the transition-metal center and the delocalized π orbitals of the $B_3O_3X_3$ (X=H, BO) ligands help maintain the stabilities of the complexes. The sandwich structural pattern developed in this work expands the structural domain of transition-metal complexes by introducing new inorganic $B_3O_3H_3$ and $B_3O_3(BO)_3$ with a B_3O_3 core into traditional sandwich-type structures and may be extended to form $[B_3O_3X_3]_nCr_{n-1}$ (X=H, BO) multi-decker ($n \geq 4$) liner wires.

Key words: Boron-containing binary clusters; *Ab initio* calculations; Geometrical structures; Electronic structures; Isolobal analogy; Aromaticity

第一章 前言

1.1 团簇

团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的微观或亚微观集体^[1],是介于微观粒子与宏观固体间而存在的物质结构新层次,是各种物质由原子、分子向大块物质转变的过渡状态。团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,涉及到诸如催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、相变、溶胶、薄膜形成和溅射等许多物质运动过程和现象,是物理和化学两大学科的一个交叉点,也是材料科学新的生长点。目前,团簇已成为化学界、物理界、材料界中最饶有兴趣又极其活跃的研究领域之一。

对团簇的研究可追溯到 20 世纪 50 年代贝克尔首次用超声喷注加冷凝方法获得 Ar 和 He 的团簇^[2]。特别需要提到的是,1985 年 Kroto 等人^[3]发现了高碳原子簇 C₆₀,1990 年, Kratschmer 等^[4]制备出宏观量的 C₆₀,1991 年,美国贝尔实验室发现碱金属掺杂的 C₆₀ 具有超导性^[5],同年, Iijima^[6]又发现了碳纳米管,该系列研究成果不仅丰富了碳化学知识及应用,而且对物理、材料等诸多学科产生了影响,原子簇化学一度成为科学发展的前沿领域之一。

1.2 含硼团簇

团簇可以依据多种分类标准进行分类,从组成上看,团簇可以分为金属团簇、非金属团簇、半导体团簇及惰性气体团簇等;从组成元素的种类看,可以分为一元团簇、二元混合团簇及多元混合团簇;一元团簇及二元混合团簇又可以根据所含元素的不同进一步分类,如硼团簇、金团簇、硼氧团簇及硼金团簇等。

由于硼原子的缺电子性,硼团簇及含硼团簇往往表现出奇特的物理、化学性质。很多含硼化合物在高温半导体装置、超导材料、稳定的化学绝缘体及高能燃料等许多技术领域均有应用^[7-8]。硼烷和硼氧化物作为含硼团簇的重要代表尤其备受关注。研究发现,以硼烷和硼氧化物为代表的含硼化合物在高能燃料、医学及材料方面均有广泛的应用前景^[9-14],同时,硼化学的发展较好地推动了化学键理论的发展^[15-21]。自从 1912 年, Stock^[22]合成出以 B₂H₆ 为代表的系列硼烷以来,硼烷作为缺电子分子,其特殊的共价键引起诸多化学工作者的研究兴趣。1921 年, Diltney^[23]在悉心分析了乙硼烷结构的基础上,提出桥氢的概念。随后,桥氢结构先后在实验室中被红外(IR)光谱^[24]、电子衍射^[25]及 X-射线衍射^[26]证实,后来, Lipscomb 与其合作者^[27]提出了三中心两电子(3c-2e)键的概念,指出正是由于乙硼烷分子中的两个 3c-2e 键的作用使得

分子格外稳定。3c-2e键的提出是分子轨道理论研究史上一个新的里程碑，Lipscomb因此获得了诺贝尔化学奖，从此硼化学的大门被打开。

科研工作者对以硼烷为代表的硼氢化合物做了许多有意义的探索和研究，Vincent *et al.*^[28]对乙烯C₂H₄类似物B₂H₄的结构及性质进行了研究；Tian^[29]等通过理论计算，研究了BH₃、B₂H₆、B₃H₇、B₄H₁₀、B₅H₉和B₅H₁₁系列团簇及阳离子的结构；Ricca^[30]从理论上对B_nH⁺阳离子团簇的结构和性质进行了分析；Curtiss^[31]对B₂H⁺、B₂H₂⁺和B₃H₂⁺进行了研究；Dias^[32]研究了B₂H_{2n}²⁺(n=1-4)的结构特征；Schleyer课题组^[33]对一些较大的B_nH_n硼氢团簇及具有巢式结构的B_nH_n²⁻二价阴离子进行了研究。相比较而言，对于缺氢体系即n>m的B_nH_m簇研究较少。近来，王来生课题组^[34,35]和Boldyrev^[36]课题组利用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法，基于对B₇H₂⁻阴离子的结构和性质的详实分析，发现在双链结构的裸硼簇B₇两端不饱和B原子上键合端H可以得到平面的、C_{2v}对称性的基态结构，该结构有4个离域π电子，根据休克尔规则表现为π反芳香性。最近，Yu等^[37]通过理论计算对B₆H₅⁺团簇的结构及性质进行了研究，基于详细的分子轨道(MO)分析、自然键轨道(NBO)分析和芳香性讨论，发现具有D_{3h}和C_{2v}对称性的五配位的B₆H₅⁺都具有π芳香性。前不久，Szwacki等^[38]提出D_{3h}对称性的B₁₂H₆是一个具有平面结构、与苯非常相似的芳香性分子。我们课题组^[39]研究发现D_{3h}对称性的B₁₂H₆并非基态结构，其能量要比基态结构高出35 kcal/mol。最近，我们课题组在B₁₆^[40]裸硼团簇的基础上，采用系统的从头算法对π芳香性体系B₁₆H₆团簇的结构、成键特性及双体相互作用进行了讨论^[41]。同时，我们以B₁₆H_n^[41]和B₁₈H_n^[42](n=1-6)为研究对象进一步拓展了对缺氢硼氢化合物的研究。以上研究发现，裸硼簇通过部分氢化可以得到平面的、高稳定性的缺氢硼氢团簇结构(B_nH_m n>m)，团簇结构的稳定性与该体系的几何结构和电子结构相关，硼氢化合物和碳氢化合物间存在一定的对应关系。近期关于B₁₂H_n⁺(n=1-12)^[43]系列团簇的研究发现，硼氢团簇的立体几何结构与H原子的个数相关，当H原子个数不超过5时，团簇的基态呈二维平面或准平面结构，当H原子个数超过5时三维结构更加稳定。由于硼氢化合物成键特殊，其研究对进一步理解含硼化合物的化学成键会有所帮助，对更深入的研究中等尺寸硼氢团簇也会有所启发。

近来，基于BO/H的等瓣相似性，系列新的B_m(BO)_n簇合物，如直线型的D_{∞h}对称性的B(BO)₂^{0/-}和三角形结构的D_{3h}对称性的B(BO)₃^{0/-[44]}，直线型的具有D_{∞h}对称性的B₂(BO)₂^{0/-2-[45]}及具有完美四面体结构的T_d对称性的B(BO)₄^{-[46]}得以研究和表征。这些小的硼氧化合物的富氧团簇中BO单元通过σ键与B_n(n=1,2)簇结合在一起，

其结构分别类似于相应的硼烷(BH_2 , BH_3 , B_2H_2 和 BH_4^-)。继而,含硼氧的多元团簇,如 $Au_nBO^-(n=1-3)^{[47]}$, $OBCCBO$ 和 $OBBCCO^{[48]}$ 及 $C_nBO(n=2,4)^{[49-51]}$ 体系通过理论和实验相结合的方法得以研究和表征。最近,对 $B_xO_y(0 \leq y \leq 3; x+y \leq 10)$ 小团簇的研究进一步证明 BO 单元在小的硼氧团簇的低能量异构体中起着重要作用^[52]。我们课题组采用密度泛函(DFT)方法对 BO 代类乙烷结构 $HC_2H_{4-m}(BO)_m$ ($m=1-4$)及 BO 代类乙炔结构 $C_2H_{2-m}(BO)_m$ ($m=1,2$)^[53] 的研究进一步拓宽了 BO 作为结构单元的化合物领域。

1981年, Lauer 和 Wald 在详细研究 $Au-PPh_3(Ph=C_6H_5)$ 派生物结构的基础上提出 $Au-PPh_3(Ph=C_6H_5)$ 派生物与相应过渡金属氢化物结构相似^[54], 指出 $H/AuPPh_3$ 具有相似性。 $H/AuPPh_3$ 相似性可以通过 Mingos 的扩展休克尔理论^[55] 得以解释。基于 $H/AuPPh_3$ 的相似性, 一系列含有 $AuPPh_3$ 的配位化合物^[56-58] 陆续在实验室中合成出来, 极大地推动了配位化学的发展。

由于惰性电对效应的存在, Au 和 H 具有相近的电负性数值, 同时, 最外层都只有 1 个 s 电子, 故理论上, Au/H 应该表现出相似性。王来生教授课题组采用光电子能谱和理论计算相结合的方法, 证明, 在 $C_{2v} B_7Au_2^{0/+34}$ 中, 不含膦配体的裸金原子与氢原子具有类似性, 即 Au/H 具有相似性。该研究进一步提高了科研工作者对合金团簇的研究兴趣。Pyykko^[59] 课题小组对以 X 为中心的 XAu_n^{m+} ($X=B-N, Al-S, n=4-6$) 阳离子团簇进行了研究。我们课题组对 $B_2Au_n^{-0}$ ($n=1, 3, 5$) 及 $B_2H_mAu_n^-(m+n=3, 5)^{[60]}$ 的结构及性质进行了研究, 进一步证实了 Au/H 具有相似性, 特别需要指出的是, 我们研究发现 Au 与 H 同样可以作为桥形成簇合物, 且由于 Au 与 H 比较大的原子半径, Au 桥比 H 桥更稳定。早在 1912 年, 乙硼烷这样含有 H 桥键的硼氢化合物早已合成^[61,62], 相信不久的将来, 含有 Au 桥的系列硼金簇合物也会在实验室合成出来。

1.3 团簇研究的理论基础

1.3.1 薛定谔方程

团簇科学结构研究的基本问题是弄清团簇如何由原子、分子一步一步发展而成, 以及随着这种发展, 团簇的结构和性质如何变化, 当尺寸多大时, 发展成宏观固体。其最根本的问题是解决该多粒子体系中微粒间的相互作用及能量计算问题。由于微观粒子具有波粒二象性的特点, 经典的牛顿力学不适用于微观粒子体系。要研究微观粒子体系, 需要新形式的力学即量子力学。量子力学真正建立起来的标志是 1926 年奥地利物理学家薛定谔建立了量子力学的基本方程即薛定谔方程。随着各种理论方法的逐步完善和计算机计算能力的日益强大, 量子力学方法已经成为研究团簇结

构和性质的主要手段。

薛定谔方程作为描写微观体系运动的最基本方程，其表达式为

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

其中， \hat{H} 为哈密顿(Hamilton)算符，是对应于体系能量的微分算符； E 是相应体系处于定态 Ψ 下的能量本征值。 Ψ 是描述体系定态的状态波函数，是微观体系位置坐标和自旋坐标的函数。

对于一个单粒子体系，能量算符 \hat{H} 可表示为动能 \hat{T} 和势能 \hat{V} 之和

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t)$$

其中 m 是粒子的质量； $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克常量， $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ，称为拉普拉斯算符。

Hamilton 算符 \hat{H} 包含两项，一项是动能项，它是对坐标 x, y, z 的二次微商，另一项是势能项，主要是来自于原子核和电子的静电作用，包括原子核对电子的静电吸引、电子和电子间的静电排斥及原子核和原子核间的静电排斥。由于分子不同、分子所处环境的不同，势能项千差万别，这给科研工作者提出了无尽的研究课题。除了静电作用，还有旋轨耦合作用、磁相互作用等。

对一个多粒子体系，哈密顿算符包含全部原子核和全部电子的动能及势能项，其表达式更为复杂。故对于多电子体系，薛定谔方程变得尤为复杂，求解起来绝非容易之事，为克服严格求解分子体系的定态薛定谔方程无法逾越的数学困难，分子轨道法在构建物理模型上采用了三个基本近似：(1)非相对论近似；(2)定核近似，即波恩-奥本海默近似；(3)轨道近似，又称单电子近似。

1.3.2 从头算方法

从头算方法是经典的量子化学方法，属于量子力学在化学中的应用，其使用完全的薛定谔方程对原子核及其电子体系进行最准确的计算，得到准确的分子结构及其电子分布。洪特(Hund)和密里肯(Mulliken R.S.)等人基于量子力学理论提出了分子轨道理论，该理论在量子化学计算方法中占据着主导地位^[63]。其理论要点是用单电子波函数来近似地表达分子的全波函数，主要基于 3 个近似，采用能量变分法来解薛定谔方程，把薛定谔方程化为一组矩阵方程，然后通过解矩阵方程得到薛定谔方程的近似波函数。Born-Oppenheimer 近似是把原子核和电子的运动分离，得到多电

子的薛定谔方程，使得我们可以针对电子进行计算；Hartree-Fock 近似把多电子的薛定谔方程变成一组单电子的 Fock 方程组，便于我们用自洽场的方法去解逼近真实的波函数；MO-LCAO 近似把无法知道具体形式的轨道变成可以去拟合的轨道，从而把偏微分方程变成矩阵方程，以实现分子体系进行实际的求解。

用从头算方法，可以系统地改进计算结果，逐步逼近实验结果，直到达到化学精度。化学精度的含义是，键长误差在正负 0.02 Å，键角的正负误差为 2 度，键能的误差为正负 2 kcal/mol。在从头算方法中，不需要任何经验参数，只需要象光速、电子电荷、电子质量、原子核质量及 Planck 常数等最基本不变的量，故从头算方法也被称为从第一原理出发。第一原理，在非相对论情况下就是薛定谔方程，在相对论情况下是 Dirac 方程。用从头算方法可以对分子结构进行最准确和精确的描写，可以描写分子的各种性质，预测其反应性能。但是由于其要处理所有的核和电子，是一个非常复杂的多体问题，另外，化学能量仅仅是总能量的很小一部分，约 1% 或更小，因此要得到化学上准确的结果需要得到十分精确的体系能量，计算成本相当高。随着计算机计算功能的日益强大，这种情况在逐步得到改善，对于较小的体系，已经可以进行十分准确的计算了。

1.3.3 密度泛函理论

密度泛函理论也是基于完全的薛定谔方程，是通过电子密度来研究体系性质的理论。20 世纪 60 年代开始，Kohn 等^[64]提出了一系列定理，证明从电子密度得到体系的基态能量是可以的，从而奠定了密度泛函理论的基础。到上世纪 90 年代，随着其泛函的发展，对化学结构的预测可以达到很高的精度，但是至今也无法找到一种系统的方法，象从头算方法那样系统地改进到化学精度。这主要是因为密度泛函理论中有 1 项是交换相关泛函，它必须先猜测一个含参数的公式，再用小分子体系去拟合其中的参数，在这一方面，它具有经验性。

用密度泛函理论可以描写化学体系的结构、性质、能量和反应性能。由于其计算成本较低，可以计算较大的体系，是现在计算化学研究方法的主力。特别是对含过渡金属的体系，从头算要达到比较准确的结果是非常困难的，主要是使用密度泛函理论。但是当密度泛函理论出现不确定性，而又没有实验结果时，从头算方法是唯一的仲裁者。

1.3.4 势能面

势能面是建立在 Born-Oppenheimer 近似基础之上的，是计算化学的中心问题，大

部分分子的性质，如结构、能量、性质、反应性能、光谱及动力学等均可以通过势能面得到直观的理解。

势能面把分子的能量表示为分子几何坐标的函数，对于一个由 n 个原子组成的体系而言，其能量为 $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ 的函数， x, y, z 是分子中原子核的位置。势能面函数的形式一般无法用解析式表示，最直接的办法就是把它画出来，其纵轴为能量 E ，横轴为几何坐标，如键长、键角等。实际的势能面应该是 $3n-6$ 维的，最常见的是三维势能面。

通过分子体系的势能面可以分析分子的许多性质，例如，分子的稳定结构对应于势能面上的极小点，反应过渡态结构对应于连接极小点的山谷的最高点，连接反应物、过渡态和产物的山谷就是反应路径。确定了势能面上的过渡态，根据它的能量差和断面的形状可以计算反应速率。在极小点附近的形状对应于分子当前稳定结构下的振动频率。如果分子的变化幅度比较小，仅仅在一个极小点的附近变化，就产生分子振动。而运动幅度大时，从一个极小点跳到另外一个极小点就会导致化学反应的发生。对于分子体系的每个可能的电子态都有一个势能面与它对应，势能面之间的能量差对应于电子的跃迁，系列电子的跃迁即产生电子谱。

1.3.5 等瓣相似性

等瓣相似原理由 R.Hoffmann 于 1981 年在他 Nobel 奖演讲中首次提出^[65]。等瓣相似(isolobal analogy)是指分子碎片所具有的前线轨道在数目、对称性、能量、形状及所含电子数上的相似性，如 CH_3 ， CH_2 和 CH 是构成有机化合物的基本分子碎片，而 ML_n (M 为金属， L 为配体， n 为配体数)是构成金属簇合物的基本分子碎片。R.Hoffmann 及其同事运用推广的休克分子轨道法(EHMO)获得大量有关 ML_n 碎片的分子轨道信息，研究发现虽然有机碎片 CH_3 ， CH_2 和 CH 与无机碎片 ML_n 是迥然不同的两类碎片，但它们的前线轨道即最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的分子轨道信息具有相似性。Hoffmann 把有相似前线轨道的碎片分别称为等瓣碎片(isolobal fragment)。该原理的提出在无机化学和有机化学之间架起了一座桥梁，有力推动了交叉学科金属有机和原子簇化学的发展。

近年来，等瓣相似原理已广泛用于原子簇的设计合成。人们基于无机金属碎片与有机碎片及与由它们所衍生的碎片之间的等瓣关系，发现了一系列等瓣试剂和等瓣反应，并利用它们设计、合成了多种结构新颖和性质独特的金属簇合物。

1.4 AdNDP 程序

AdNDP(Adaptive Natural Density Partitioning)程序是由 Zubarev 和 Boldyrev^[66,67]开发的一种用来分析体系中化学键类型的工具,是一般化的自然键轨道(Natural Bonding Analysis, NBO)分析程序,或者说是 NBO 分析程序的扩展。其算法以分析基于自然原子轨道(NAO)的一级递减密度矩阵为基础,在分析的过程中,最初先寻找孤对电子(1c-2e),然后寻找 2c-2e, 3c-2e, 依次类推,最后寻找 nc-2e 键。故随着计算进程的推进,密度矩阵每一步中与键元素相对应的密度都在减少。如果所寻找成键类型的占据数接近 $2.00|e|$ (由占据数阈值决定),那么这个键元素是可以被接受的,而与这个可被接受的键元素相关的密度矩阵中的密度就会减少,然后继续寻找(n+1)原子密度矩阵块。因此,AdNDP 分析不仅能找到路易斯键元素(对应于孤对电子和双中心二电子键的 1c-2e 和 2c-2e 键元素),而且能找到与芳香性和反芳香性概念相联系的离域键元素。AdNDP 程序自 2008 年被开发以来,已经在 Boldyrev 课题组和王来生课题组的诸多工作中得到广泛应用,以分析硼团簇、典型的有机芳香性分子和金团簇等^[66,67]的化学成键模式。

1.5 本论文的研究思路及主要研究内容

随着计算机技术和计算方法的飞速发展,理论计算已成为预测和研究新型团簇结构与性质的重要手段。近年来,纯硼和含硼二元团簇的结构、成键特征及性质等方面的研究受到广泛关注,但其结构规则和性质变化规律尚不清楚。以裸硼簇作为母体研究其部分氢化后氢化物的几何结构、成键特征和芳香性,可以丰富硼氢化合物与碳氢化合物间的对应关系,有助于理解双链交织全硼纳米结构的稳定性;从研究分析计算量相对较小的硼氢团簇入手,根据 H/BO 和 H/Au 的等瓣相似性,对相应硼金团簇和硼氧团簇的结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行研究,不仅可以丰富硼化学的研究内容,而且可以为硼氢、硼氧和硼金团簇的研究与应用提供可靠的理论依据。

本论文采用密度泛函理论和从头算方法,研究了系列硼氢团簇的几何结构、成键特征和芳香性,及它们与碳氢化合物间的对应关系;基于等价电子体原理和等瓣相似性原理,对系列硼金团簇、碳金团簇和硼氧团簇的结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究。本论文主要包括以下几部分内容:

第一章主要介绍团簇的相关知识及以硼氢团簇、硼氧团簇和硼金团簇为代表的含硼团簇的研究现状,同时,对本研究的理论基础及计算方法进行了简单介绍。

第二章是对含端金和桥金的硼金和碳金团簇结构及性质的研究。主要包括两大

部分内容：一是基于 Au/H 相似性，研究 BAu_n^{0+} ($n=1-4$) 的结构和性质，进一步完善对硼金小团簇的研究；二是基于 B_2^- 与 C_2^+ 是等电子体，研究碳金团簇的结构和性质，探索在碳金团簇中 Au/H 相似性是否依然存在和碳金团簇的形成规则。

第三章是对缺氢体系 B_{2n}H_n ($n=3,4,5$) 的电子结构、成键特征及芳香性等的研究，探究它们与碳氢化合物间的对应关系。发现具有完美平面结构的 C_{3h} 对称性的 B_6H_3^+ 、具有准平面结构的 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 和 C_{2v} 对称性的 $\text{B}_{10}\text{H}_5^-$ ，分别对应于有机化学中的环丙烯阳离子 $\text{D}_{3h} \text{C}_3\text{H}_3^+$ 、环丁二烯 $\text{D}_{2h} \text{C}_4\text{H}_4$ 及环戊二烯阴离子 $\text{D}_{5h} \text{C}_5\text{H}_5^-$ 。详细的 AdNDP 分析和核独立化学位移(NICS)数值分析进一步揭示了该类硼氢化物及其相应碳氢化合物的成键特征和芳香性，硼氢化合物与相应的碳氢化合物相比，由于离域 π/σ 键的存在，前者往往表现出岛 π/σ 芳香性。

第四章是对缺氢体系 B_nH_2 ($n=3-12$) 的电子结构、成键特征及芳香性等的研究，进一步探索芳香性双链共轭硼烯与链状碳氢不饱和烯烃间的对应关系。研究发现，芳香性的具有双链结构的 $\text{D}_{2h} \text{B}_4\text{H}_2$ ， $\text{C}_{2h} \text{B}_8\text{H}_2$ 和 $\text{C}_{2h} \text{B}_{12}\text{H}_2$ 在 DFT 水平上都是能量最低异构体，这些双链状的硼氢化合物，我们称其为共轭硼烯，分别对应于链状碳氢不饱和烃中的乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。共轭硼烯链中的一个 B_4 菱形单元相当于不饱和碳氢链中的一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键单元。详细的 AdNDP 和 ELF 分析结果进一步揭示了该类硼烯的成键特征和芳香性。该研究有助于理解双环管状 B_{2n} ($n=10, 12, 16$, 等) 簇及双链相互交织形成的 α -boron sheets 和 snub boron sheets 的稳定性。

对 $\text{B}_8\text{A}_2^{0+}$ 和 $\text{B}_9\text{A}_2^{0+}$ ($\text{A}=\text{Au}$ 和 BO) 的结构及热力学稳定性研究表明：在双链结构的裸 B_8^{-0} 和 B_9^{-0} 团簇两端不饱和 B 上键合端 Au 或端 BO 基，均可以得到完美平面的、双链状的基态稳定结构，端 $\eta^1\text{-Au}$ 及 $\eta^1\text{-BO}$ 没有改变 B_8^{-0} 和 B_9^{-0} 骨架及离域 π 键分布；Au/H 相似性及 H/BO 相似性在 $\text{B}_8\text{A}_2^{-0}$ 和 $\text{B}_9\text{A}_2^{-0}$ ($\text{A}=\text{H}, \text{Au}$ 和 BO) 中依然存在，BO 可以作为一个稳定的结构单元存在于富硼的硼氧化物中。该计算结果对硼氧化物或硼金化合物的结构及成键特征的研究具有较强的指导作用。

第五章对以 $\eta^2\text{-BO}$ 和 $\eta^2\text{-BS}$ 为桥的 $\text{B}_2(\text{BO})_6$ 和 $\text{B}_2(\text{BS})_6$ 的几何结构和电子特征及阴离子的几何结构进行研究，探究 $\text{B}=\text{O}$ 和 $\text{B}=\text{S}$ 作为桥基的可能性。证明 $\text{B}=\text{O}$ 和 $\text{B}=\text{S}$ 均可以在 $\text{B}_2(\text{BO})_6^{0+}$ 和 $\text{B}_2(\text{BS})_6^{0+}$ 中作为稳定结构单元存在；类似于 H 原子， $\text{B}=\text{O}$ 和 $\text{B}=\text{S}$ 既可以作为端基，又可以作为桥基。该部分的研究与之前我们对硼氧化合物的研究结合在一起，为将来硼的氧化物及硼的硫化物的结构研究进一步拓展了研究思路。

第六章是关于环硼氧烷 $\text{B}_3\text{O}_3\text{X}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{BO}$) 团簇及其与过渡金属 Cr 形成夹心化合

物的探究。广泛的异构体搜索、详细的分子轨道分析和 NRT 分析表明, B_6O_6 团簇的基态结构与人们熟知的无机苯 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 结构相同, 都可以看做苯的无机类似物。对 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3X_3(X=H, BO)$ 形成半夹心、夹心和三层夹心化合物的结构和性质的研究发现, D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为苯的无机类似物均可以作为稳定的结构单元与过渡金属 Cr 作用形成稳定的夹心型化合物。该研究将 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为无机配体来探究其形成配位化合物的结构和特征, 极大地丰富了配位化学的内容, 拓展了配位化学的研究方向。

第二章 含端 η^1 -Au 及桥 η^2 -Au 的硼金和碳金团簇

2.1 引言

金纳米簇作为高性能催化剂已应用于环境化学等重要领域的许多化学反应中, 如以 CO_2 、 CO 为原料利用氢化反应制备甲醇^[68]及卤化物的降解^[69]等。近来, 金团簇因在电子电路器件、化学催化剂及药物化学中的潜在应用价值而备受关注^[70-72]。采用理论计算, 研究金团簇的结构及性质, 将为其制备、合成和应用提供重要的理论依据。

Au、Ag 和 Cu 同属于 I B, 由于相对论效应^[73,74]的存在, Au 表现出其独特的性质, 如 Au 的电负性数值达 2.4, 是所有金属中电负性最高的, 与 H(电负性数值为 2.2) 相近, 故 Au/H 具有相似性; Au 的 6s 轨道能量降低, 5d 轨道能量升高, 两者间的能级差减小, 使得 Au 与 Ag 和 Cu 相比表现出多变的氧化态。

1981 年, Lauher 和 Wald 在详细研究 $\text{Au-PPh}_3(\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5)$ 派生物结构的基础上提出 $\text{Au-PPh}_3(\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5)$ 派生物与相应过渡金属氢化物结构相似^[54], 指出 H/AuPPh_3 具有相似性。H/AuPPh₃ 相似性可以从 Mingos 的扩展休克尔理论得到解释^[55]。基于 H/AuPPh₃ 的相似性, 一系列含有 AuPPh_3 的配位化合物^[56-58]陆续在实验室中合成出来, 极大地推动了配位化学的发展。

王来生教授课题组采用光电子能谱和理论计算相结合的方法, 证明在 T_d 对称性的 SiAu_4^{0-} ^[75]、 C_{2v} 对称性的 $\text{Si}_2\text{Au}_2^{0-}$ 、 C_{2h}/C_{2v} 对称性的 $\text{Si}_2\text{Au}_4^{-}$ ^[76,77] 及 C_{2v} $\text{B}_7\text{Au}_2^{0-}$ ^[34] 中, 不含膦配体的裸金原子与氢原子均具有类似性, 即在所研究的硅金和硼金簇合物中 Au/H 具有相似性。该研究进一步提高了科研工作者对含金团簇的研究兴趣。Pyykko^[59]课题小组对以 X 为中心的 XAu_n^{m+} ($X=\text{B-N, Al-S, } n=4-6$) 阳离子团簇进行了报道。我们课题组对 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) 及 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^{-}$ ($m+n=3, 5$)^[60] 的结构及性质进行了研究, 进一步证实了硼金团簇中 Au/H 具有相似性, 特别需要指出的是, 我们研究发现 Au 与 H 同样可以作为桥形成簇合物, 且由于 Au 的独特的电子结构和较大的原子半径, Au 桥比氢桥更稳定。早在 1912 年, 以乙硼烷为代表的含有 H 桥键的硼氢化合物早已合成^[61,62], 不久的将来, 含有 Au 桥的系列簇合物也会在实验室合成出来。

论文该部分主要包括两大部分内容: 一是基于 Au/H 相似性, 研究 BAu_n^{0-} ($n=1-4$) 的结构和性质, 进一步完善对硼金小团簇的研究; 二是基于 B_2^- 与 C_2^+ 是等电子体, 研究碳金团簇的结构和性质, 探索在碳金团簇中 Au/H 相似行和碳金小团簇的形成规则。

2.2 研究方法

采用手工搭建和 GXYZ 程序^[78]搜索相结合的方式搜索异构体, 手工搭建主要依据相应氢化物和硼金簇合物的结构。通过比较能量的高低确定能量相对较低异构体, 对选择的相对能量较低异构体用杂化泛函方法 B3LYP^[79]和 PBE1PBE^[80]进一步进行结构优化、频率分析和自然键轨道分析。然后用三重激发耦合簇(CCSD(T))^[81]方法对筛选出相对能量值最低的几个异构体进行能量计算, 从中确定体系最稳定的结构。计算过程中, Au 原子采用 19 价电子 Stuttgart 赝势基组, 并引入了两个 f 型极化函数和一个 g 型极化函数 (Stuttgart_rsc_1997_ecp+2f1g($\alpha(f)=0.498$, $\alpha(f)=1.464$, $\alpha(g)=1.218$))^[82]; 其它原子采用 AUG-cc-pVTZ^[83]基组 (the augmented Dunning's correlation consistent basis set)。基态阴离子结构的绝热剥离能(ADEs)数值根据阴离子最稳定结构和相应中性最稳定结构的能量差计算, 基态阴离子结构的垂直剥离能(VDEs)则据阴离子最稳定结构和保持阴离子最稳定结构而显示电中性时的能量差得到。用自然共振理论(NRT)分析键级和键的极性, 用含时密度泛函(TDDFT)对阴离子最稳定结构, 在中性条件下进行激发态计算, 利用 ORIGIN 软件模拟光电能谱(PES)。

2.3 结果与讨论

2.3.1 BAu_n^{0-} ($n=1-4$)

BAu_n^- 的基态结构和能量相对较低的异构体在图 2.1 中给出, 图 2.2 为 BAu_n^- 中性结构的最稳定结构。 BAu_n^- 和 LiBAu_4 的键级及自然键电荷分布总结在表 2.1 中, 阴离子基态结构的 ADE 和 VDE 数值见表 2.2。图 2.3 给出的是 $[\text{BAu}_4]^-$ 和 $[\text{BH}_4]^-$ 的分子价轨道图, 图 2.4 为 $[\text{BAu}_4]^-$ 的模拟 PES 谱图, LiBAu_4 和 LiBH_4 的对比结构在图 2.5 中给出。

2.3.1.1 BAu_n^{0-} ($n=1-4$)的结构和成键性质

由图 2.1 和 2.2 可知, BAu_n^{0-} ($n=1-4$)的基态结构与相对应的 BH_n^{0-} ($n=1-4$)的基态结构有着相同的几何构型^[84-87]。相比较而言, BAu_n^{0-} ($n=1-4$)的低自旋态更稳定。 BAu^- 的基态结构是 $^2\Sigma^+$ 态的结构(1), 其能量在 CCSD(T)//B3LYP 水平下要比四重态的结构(2)低 1.42 eV。 BAu_2^- 的基态结构为具有 C_{2v} 对称性、电子态为 1A_1 的结构(3), 而具有 $C_{\infty v}$ 对称性、 $^1\Sigma_g^+$ 的结构(4)及具有 C_{2v} 对称性的三重态结构(5)能量要分别比基态结构

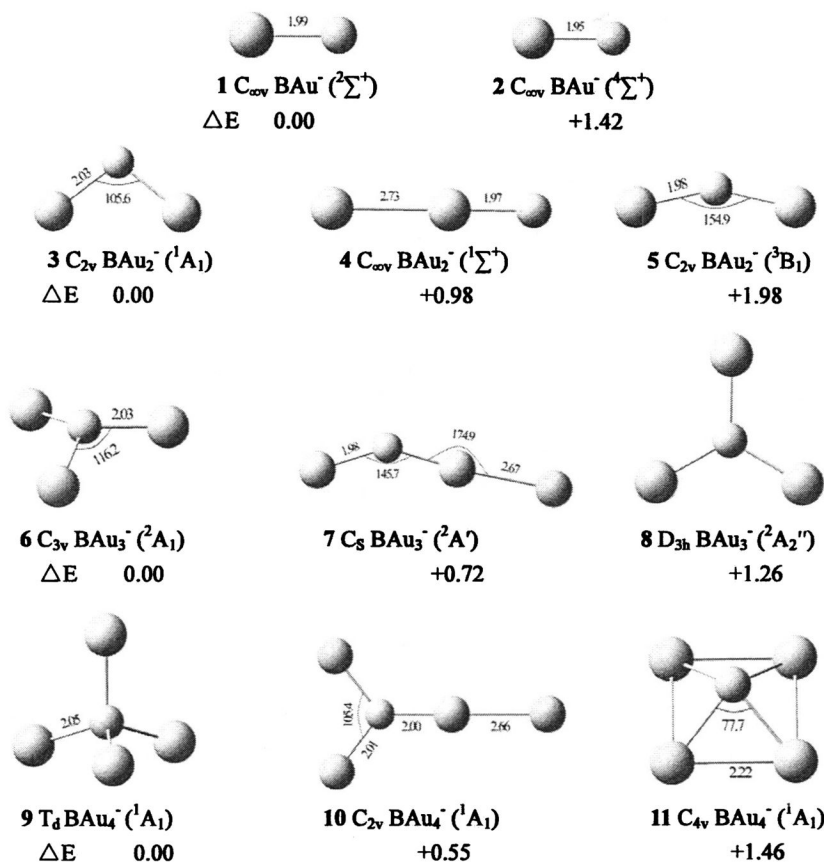


图 2.1 用 B3LYP 方法优化得到的 BAu_n^- 阴离子 ($n=1-4$) 相对能量较低异构体及在 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值。键长的单位为埃，键角单位为°。

Fig. 2.1 Low-lying isomers of BAu_n^- anions ($n=1-4$) at B3LYP with energies (ΔE) relative to the ground states indicated in eV at CCSD(T)/B3LYP. Bond lengths are in angstroms and angles in degrees.

(3)高0.98和1.98 eV。对于 BAu_3^- 来说，B原子稍微偏离平面、 C_{3v} 对称性、 2A_1 态的结构(6)是最稳定结构，由于姜-泰勒效应，具有完全平面结构、 D_{3h} 对称性的结构(8)仅是一个过渡态(有一虚频)。第二相对稳定结构为 C_s 对称性的结构(7)，其能量要比最稳定结构在CCSD(T)/B3LYP水平下高0.72 eV。而对于中性 BAu_3 ，基态结构是中心原子B采取 sp^2 杂化，分子呈完美三角状、 D_{3h} 对称性结构(14)，这与文献报道的 BH_3 [85]结构和杂化状态完全一致。 BAu_4^- 的基态结构(9)非常有意思，它具有和 BH_4^- 相同的 T_d 对称性，我们优化得到的B-Au键长2.05 Å，与文献[88]中的B-Au单键键长为2.09 Å相一致，要比Pyykko [59]在Hartree-Fock水平上得到的B-Au键长短0.08 Å。 BAu_4^- 的基态

结构(9)比其第二相对稳定结构 C_{2v} 对称性、 1A_1 态结构(10)的能量在CCSD(T)/B3LYP水平下低0.55 eV。在 BAu_n^- ($n=1-4$)系列异构体中, T_d 对称性的 BAu_4^- 基态结构(9)具有3.0 eV的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能量差。

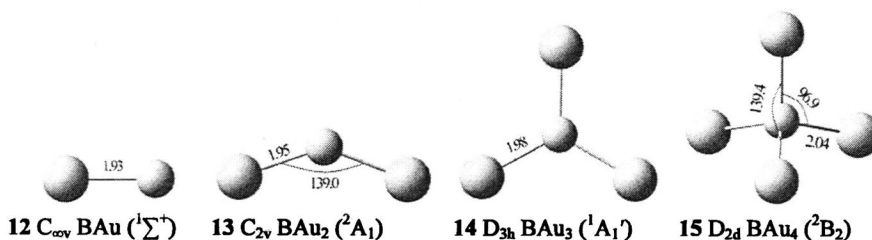


图 2.2 用 B3LYP 方法优化得到的 BAu_n 中性分子的基态结构。键长的单位为埃, 键角单位为°。

Fig.2 Ground-state geometries of BAu_n neutrals at B3LYP level. Bond lengths are indicated in angstroms and angles in degrees.

表 2.1 BAu_n^- 阴离子及 $LiBAu_4$ 基态结构中各原子的成键情况、共价百分比及自然键电荷。

Table 2.1 Full Valency, Covalency, and Electrovalency indexes, the Covalent Percentages, and Natural

Atomic Charges (q/e) Calculated for BAu_n^- anions and $LiBAu_4$ Neutral.						
isomers	atom	Valency	Covalency	Electrovalency	Covalent Percentage	q
1 C_{ov} BAu^- ($^2\Sigma^+$)	B	1.53	0.62	0.91	0.41	-0.66
	Au	1.53	0.62	0.91	0.41	-0.34
3 C_{2v} BAu_2^- (1A_1)	B	2.07	1.30	0.77	0.63	-0.50
	Au	1.04	0.65	0.39	0.63	-0.25
6 C_{3v} BAu_3^- (2A_1)	B	3.50	2.49	1.01	0.71	-0.74
	Au	1.17	0.83	0.34	0.71	-0.09
9 T_d BAu_4^- (1A_1)	B	4.00	3.87	0.13	0.97	-1.22
	Au	1.00	0.97	0.03	0.97	-0.06
16 C_{3v} $LiBAu_4$ (1A_1)	B	3.89	3.57	0.32	0.92	-1.39
	Au	1.00	0.81	0.19	0.81	+0.23
	Au'	0.99	0.92	0.07	0.93	+0.11
	Li	0.07	0.00	0.07	0.00	+0.83

为深入分析硼金小团簇中原子的成键情况, 我们采用 NBO5.0^[89]程序, 对 BAu_n^- ($n=1-4$) 阴离子基态结构进行了相关计算, 数值均在表 2.1 中列出。对比表 2.1 列出的数据不难发现, 在 BAu_n^- 系列之中, 随着 Au 原子个数的增多, Au-B 键的共价键成分依次增多, 在 T_d 对称性的 BAu_4^- 中, Au-B 键的共价键成分达 97%。 BAu_3^- 和

BAu_2^- 中共价键成分分别为 71 %和 63 %。很显然, Au-B 键以共价键成分为主。然而,在 BAu^- 中,共价成分为 41 %,即在 BAu^- 中 Au-B 键以离子键为主。

在 BAu_n^- 系列团簇之中,具有完美四面体结构、 T_d 对称性的 BAu_4^- 尤其受关注。图 2.3 对具有相同的 T_d 对称性的 BAu_4^- 和 BH_4^- 的 σ 分子轨道进行了分析。

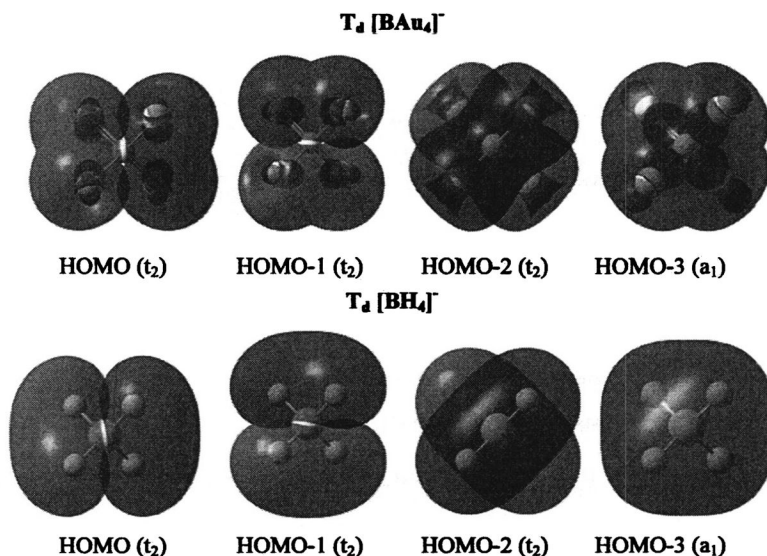


图 2.3 B3LYP 方法优化得到的 $T_d [\text{BAu}_4]^- (^1A_1)$ 和 $T_d [\text{BH}_4]^- (^1A_1)$ 的四个 σ 价轨道

Fig.2.3 Comparison of the four valence MOs responsible for the four equivalent σ -bonds in $T_d [\text{BAu}_4]^- (^1A_1)$ and $T_d [\text{BH}_4]^- (^1A_1)$ at B3LYP.

对比它们的分子轨道可以发现,两者有着非常相似的成键方式:中心 B 原子均采取 sp^3 杂化,中心 B 的四个 sp^3 杂化轨道分别与 BAu_4^- 结构中的四个 Au σ 自由基及 BH_4^- 的四个 H σ 自由基作用,形成四个 σ 分子轨道。前三个轨道是具有 t_2 对称性的三重简并轨道,也是最高占据轨道(HOMOs),第四个轨道的对称性均为 a_1 。然而,由于相对论效应, T_d 对称性的 BAu_4^- 和 BH_4^- 中的 B-Au 和 B-H σ 键的组成略有不同: BAu_4^- 杂化轨道的组成为 $\text{MO}_{\text{B-Au}} = 0.707(\text{sp}^3)_{\text{B}} + 0.708(\text{sd}^{0.13})_{\text{Au}}$, B 和 Au 原子的贡献分别为 49.9 %和 50.1%, Au 的 6s 轨道和 5d 轨道分别占 90.4%和 9.3%。而在 BH_4^- 中,杂化轨道的组成为 $\text{MO}_{\text{B-H}} = 0.681(\text{sp}^3)_{\text{B}} + 0.732s_{\text{H}}$, B 和 H 原子的贡献分别为 46.4%和 53.6%, H 的贡献完全来源于其 1s 轨道。在 BAu^- , BAu_2^- 和 BAu_3^- 的基态结构的杂化轨道中, Au 原子 5d 轨道约占到 10%,这与 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-0}$ ($n=1,3,5$)^[60] 中 Au 原子 5d 轨道的贡献相一致。

2.3.1.2 电子剥离能和B-Au键的对称伸缩振动频率

表 2.2 分别采用 B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 方法得到的 BAu_n^- 阴离子($n=1-4$)的单电子剥离能 ADEs/eV 和 VDEs/eV。

Table 2 Calculated ADEs (eV) and VDEs (eV) of BAu_n^- anions ($n=1-4$) at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP levels.

		B3LYP	CCSD(T)/B3LYP
1 $C_{\infty v}$ $\text{BAu}^-(^2\Sigma^+)$	ADE	0.87	0.66
	VDE	0.89	0.68
3 C_{2v} $\text{BAu}_2^-(^1A_1)$	ADE	1.84	1.86
	VDE	2.15	2.20
6 C_{3v} $\text{BAu}_3^-(^2A_1)$	ADE ^a	1.52	1.28
	VDE	1.79	1.65
9 T_d $\text{BAu}_4^-(^1A_1)$	ADE ^b	3.12	3.06
	VDE	3.57	3.69

Note: a. the final state corresponds to D_{3h} $\text{BAu}_3(^1A_1)$;

b. the final state corresponds to D_{2d} $\text{BAu}_4(^2B_2)$.

表 2.2 给出了分别采用 B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 方法得到的 BAu_n^- ($n=1-4$) 阴离子的单电子剥离能。由表中数据可以发现, 采用 CCSD(T)/B3LYP 方法得到的 BAu^- 、 BAu_2^- 和 BAu_3^- 的绝热电子剥离能(ADEs)和垂直电子剥离能(VDEs)均在 0.66 eV~2.20 eV 范围内, 而 BAu_4^- 的 ADE 和 VDE 数值在 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别为 3.06 eV 和 3.69 eV。显然, 在 BAu_n^- ($n=1-4$) 系列异构体中, 具有 T_d 对称性、闭壳层的 BAu_4^- 具有最高的单电子剥离能, 意味着其具有最高的热稳定性。若考虑到 BAu_4^- 和 CH_4 具有相同的价电子, 及 Au/H 相似性, 不难理解 T_d 对称性的 BAu_4^- 高稳定性。这些阴离子的电子剥离能均在通常电子光谱实验激发波长范围(266 nm, 4.661 eV)之内^[90,91], 有可能在实验 PES 谱图中表征出来。为此, 基于含时密度泛函(TDDFT)的相关计算, 利用 ORIGIN 软件对 BAu_n^- ($n=1-4$) 的 PES 谱图进行了拟合(图 2.4)。

图 4a-4d 分别对应于 BAu_n^- ($n=1-4$) 基态阴离子的 PES 谱图, 对比后可以发现 T_d 对称性 BAu_4^- 谱图的特别之处在于: 在 3.69 eV 处有一强的 X 带, 对应结构的电子态为 2T_2 ; 在 5.8~6.6 eV 间有 5 个带(A-E), 其中 X-A 能带差为 2.18 eV, 这相当于 BAu_4 中性分子的第一电子激发能, 进一步证明了 T_d 对称性 BAu_4^- 的高稳定性。具有 C_{3v} 对称性的 BAu_3^- 的 X-A 能带差为 1.81 eV。

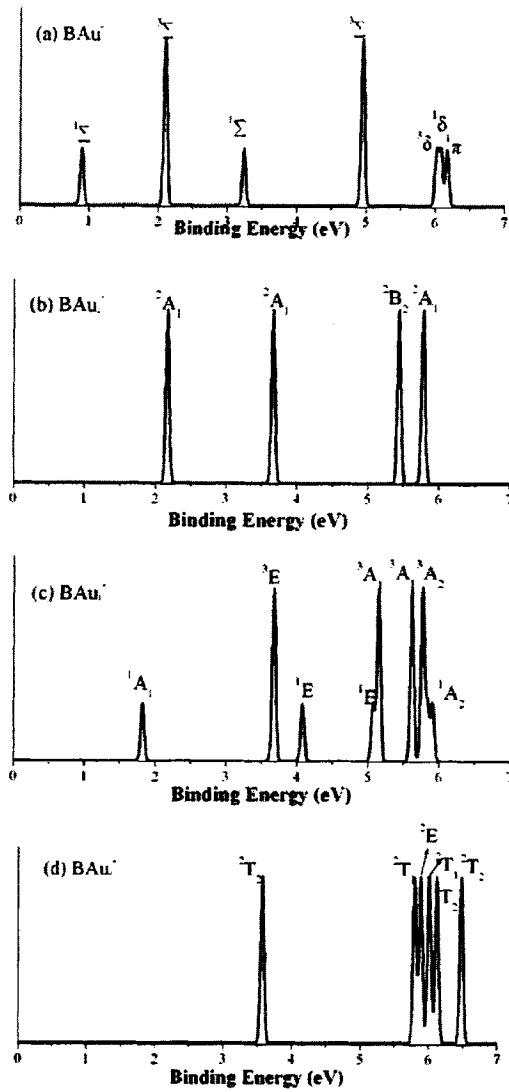


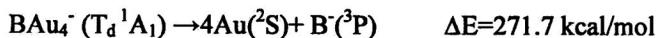
图 2.4 基于含时密度泛函计算拟合得到的 PES 谱图

Fig.2.4 PES spectra of BAu_n^- ($n=1-4$) anions simulated at TDDFT level.

振动频率分析不仅可以用于确认所得结构是否是势能面上的真正极小，而且有助于从简正模式上定性地了解分子结构。计算得到 $C_{\infty v}$ BAu ($1^1\Sigma^+$)、 C_{2v} BAu_2 (2^1A_1)、 D_{3h} BAu_3 ($1^1A_1'$)和 D_{2d} BAu_4 (2^1B_2)的 Au-B 对称伸缩振动频率分别为 635、801、711 和 623 cm^{-1} 。希望计算得到的相关数值有助于将来关于金硼团簇的红外分析和 PES 谱实验研究。

2.3.1.3 BAu_4^- 和 $LiBAu_4^-$

为进一步估算 BAu_4^- 的稳定性, 在 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别计算了 BAu_4^- 和 BH_4^- 的原子化能(AME):



由于在前面的自然键电荷分析中, BAu_4^- 和 BH_4^- 中心硼得到了额外电子而带负电荷, 计算中选择 B^- 单阴离子进行计算。计算得到 T_d 对称性 BAu_4^- 的原子化能为 +271.7 kcal/mol, 故 T_d 对称性 BAu_4^- 具有热力学稳定性。在相同方法下, 计算得到的 T_d 对称性 BH_4^- 原子化能为 362.9 kcal/mol。

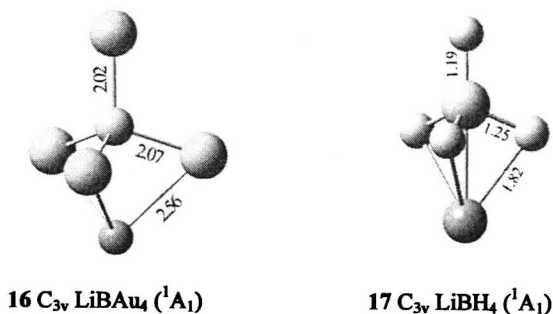


图 2.5 用 B3LYP 方法优化得到的 LiBAu_4 和 LiBH_4 的基态结构。键长的单位是埃。

Fig. 2.5 Ground-state structures of LiBAu_4 and LiBH_4 at B3LYP. Bond lengths are indicated in angstroms.

LiBH_4 是化学工作者非常熟悉的一种强还原剂, 广泛用于有机化学反应中, 同时它也是一种高效的储氢材料。除此之外, BH_4^- 还可以作为稳定的结构单元, 形成一系列稳定的无机盐, 如 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 等。具有与 BH_4^- 相同对称性和完美四面体结构的 BAu_4^- 能否作为稳定结构单元? 与带有相反电荷的离子(如 Li^+)会不会与 BH_4^- 类似形成更为稳定的盐呢? 我们对此进行了尝试。

对比图 2.5 给出的用相同方法优化得到的 LiBAu_4 和 LiBH_4 会发现: LiBAu_4 和 LiBH_4 有着相同的对称性和电子态; 类似于 BH_4^- , BAu_4^- 可以作为一稳定结构单元存在于 C_{3v} 对称性的 LiBH_4 (16) 中。在 C_{3v} 对称性的 LiBAu_4 (16) 中, $q_{\text{Li}} = +0.83 |e|$ 说明 Li 原子将其 $2s^1$ 电子绝大部分贡献给了 BAu_4^- 结构单元, 由此, Li^+ 和 BAu_4^- 间的作用主要是离子键, 故 LiBAu_4 可以看做 $\text{Li}^+[\text{BAu}_4^-]$ 路易斯酸碱电子对形成的盐, 希望 LiBAu_4 及其它含有 $[\text{BAu}_4^-]$ 结构单元的无机固体盐在不久的将来会在实验室中合成出来。

2.3.1.4 结论

论文该部分基于密度泛函理论对含有一个中心B的金硼烷 $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$)的结构和电子特征进行了探讨。自然共振理论(NRT)分析证明在 $\text{BAu}_n^{-/0}$ 簇($n=2-4$)中, B-Au间的相互作用主要是共价键作用。为便于将来的实验室研究,对 BAu_n^- 的PES谱图进行了模拟,同时计算了 BAu_n ($n=1-4$)中性结构中Au-B的伸缩振动频率。基于Au/H相似性,将 LiBAu_4 和 LiBH_4 巧妙地联系在一起,探讨了 BAu_4^- 作为结构单元形成 LiBAu_4 的可能性,希望在将来的实验室中 LiBAu_4 及其它含有 $[\text{BAu}_4^-]$ 结构单元的固体无机盐会合成出来。

2.3.2. C_2Au_n^+ ($n=1, 3, 5$) 和 C_2Au_n ($n=2, 4, 6$)

我们课题组对 $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$)、 $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$)及 $\text{B}_2\text{H}_m\text{Au}_n^-$ ($m+n=3, 5$)^[92,60]的结构和性质的研究,进一步证实了在硼金簇合物中Au/H具有相似性,同时,研究发现在硼金簇合物中Au与H同样可以作为桥形成簇合物,且由于Au独特的电子结构特征和较大的原子半径,Au桥比氢桥更稳定。 C_2^+ 与 B_2^- 是等电子体, C_2Au_n^+ 簇合物中,Au/H相似性是否依然存在?炔金是化学工作者所熟知的炔化物,当Au原子个数超过2时,含有两个中心C原子的碳金簇合物又有什么样的生长规则?

论文该部分基于对 C_2Au_n^+ ($n=1, 3, 5$)和 C_2Au_n ($n=2, 4, 6$)结构、性质的研究,旨在回答上述提到的问题。同时,希望该研究结果对含金团簇新型纳米材料及催化剂的设计能起到一定的指导作用。优化得到的重要能量相对较低异构体分列在图2.6-2.11中,图2.10(b)给出了部分代表性的3中心2电子键的轨道和轮廓图,论文本部分所研究基态结构的Wiberg键级及原子所带的自然键电荷均列在表2.3中,表2.4对 D_{3h} 对称性 Au_3^+ 和部分含金三角的碳金簇合物的核独立化学位移(NICS)数值进行了总结。

2.3.2.1 C_2Au^+ 和 C_2Au_2

我们从研究最简单的含有双碳的二元碳金簇合物 C_2Au^+ 的结构和性质开始。由图2.6(a)可知,含有端Au、 C_s 对称性、 $^3A''$ 态的 C_2Au^+ (18)是 C_2Au^+ 的基态结构,与文献^[93]报道的 C_2H^+ 的基态结构相似。基态结构 C_s 对称性的 C_2Au^+ (18),C-C和C-Au键长分别为1.32 Å和1.89 Å,其能量在B3LYP、PBE1PBE和CCSD(T)/B3LYP水平上分别比含有Au桥的、 C_{2v} 对称性的结构(19)低0.33 eV、0.28 eV和0.22 eV。由此看来,在 C_2Au^+ 的基态结构中,Au原子更倾向于以端金(-Au)的形式存在。据表2.3给出的数据可知, C_s 对称性的 C_2Au^+ (18)中,正电荷主要集中在端Au上($q_{\text{Au}}=+0.84|e|$),

自然键轨道(NBO)分析结构进一步显示在 C_s 对称性的 $C=C-Au^+$ (**18**)中, $C=C$ -与-Au 间主要是离子键作用(离子键成分占 67%)。

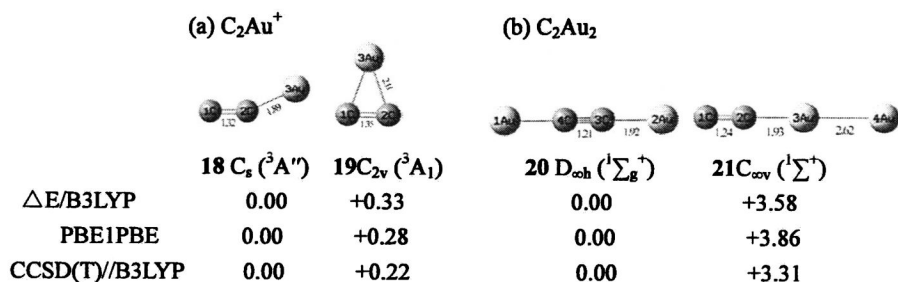


图 2.6 用 B3LYP 方法优化得到的 C_2Au^+ 阳离子和 C_2Au_2 中性分子的相对能量较低异构体及分别在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值($\Delta E/eV$)。键长的单位为埃。

Fig.2.6 Two Low-lying isomers of (a) C_2Au^+ and (b) C_2Au_2 at B3LYP, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP, PBE1PBE, and CCSD(T)/B3LYP indicated. Bond lengths are in angstroms.

H/Au 相似性在基态结构的 D_{oh} 对称性 C_2Au_2 (**20**, $^1\Sigma_g^+$)中可以得到充分的反映。 C_2Au_2 的基态结构具有同乙炔 C_2H_2 完全相同的对称性和电子态; D_{oh} 对称性 C_2Au_2 (**20**, $^1\Sigma_g^+$) 是真正的全局极小, 其能量在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别比第二相对稳定结构(**21**)低 3.58 eV、3.86 eV 和 3.31 eV; C_2Au_2 的基态结构(**20**)中包含一个键长为 1.21 Å 的 $C\equiv C$ 三重键和两个等价的 $C-Au$ σ 键, $C-Au$ σ 键键长为 1.92 Å, 键的共价成分为 60%; C_2Au_2 的基态结构(**20**)中, 两个端金(-Au)均采用头对头的方式与 $-C\equiv C$ -结合, 每个 Au 原子带 0.44 个单位的正电荷。

2.3.2.2 $C_2Au_3^+$ 和 $C_2HAu_2^+$

由图 2.7(a)可以发现, C_{2v} 对称性、 1A_1 态的结构(**22**)是 $C_2Au_3^+$ 阳离子的基态结构, 与文献^[94]报道的 $C_2H_3^+$ 的结构和对称性相一致。基态结构(**22**)的能量在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别比第二相对稳定结构(**23**)低 0.13 eV、0.16 eV 和 0.24 eV。在几何构型上, C_{2v} 对称性 $C_2Au_3^+$ (**22**)与 C_{2v} 对称性 $B_2Au_3^{-[60]}$ 相似, 但是由于 C 和 B 的电负性不同等原因, 两者又存在一定的差别: C_{2v} 对称性 $C_2Au_3^+$ (**22**)中, 桥 Au 带 0.75 个单位的正电荷, 两等价 C 分别带 0.54 单位负电荷, 故 C_{2v} 对称性 $C_2Au_3^+$ (**22**)可以看做以 Au^+ 作为侧配与 $Au-C\equiv C-Au$ 单元形成的路易斯酸碱电子对 $[Au-C\equiv C-Au]Au^+$, 其中, $Au-C\equiv C-Au$ 作为路易斯碱提供其两个相互垂直的 π 轨道。详细的自然键轨道(NBO)分析证明了这种路易斯结构关系, 桥 Au 与 $-C\equiv C$ -间主要是

离子键作用(离子键成分占 89.9%)。

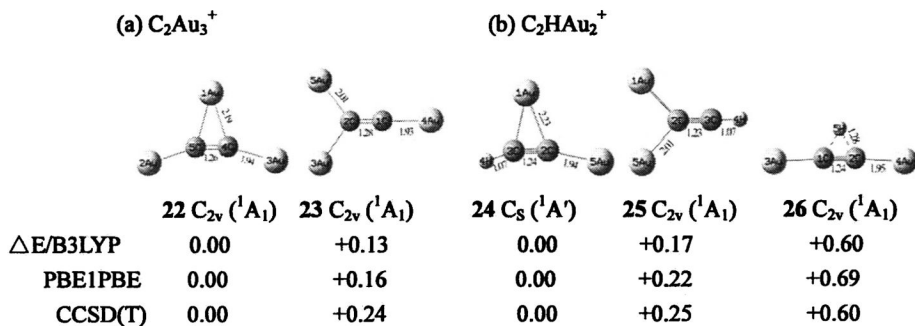


图 2.7 用 B3LYP 方法优化得到的 $C_2Au_3^+$ 阳离子和 $C_2HAu_2^+$ 阳离子的相对能量较低异构体及分别在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值($\Delta E/eV$)。键长的单位为埃。

Fig.2.7 Low-lying isomers of (a) $C_2Au_3^+$ and (b) $C_2HAu_2^+$ at B3LYP, with their relative energies ΔE (eV) at B3LYP, PBE1PBE, and CCSD(T)/B3LYP indicated.

为估算路易斯酸碱电子对 $[Au-C\equiv C-Au]Au^+$ 的稳定性, 基于 CCSD(T)/B3LYP 的计算结果, 利用式子 $:Au^+ + Au-C\equiv C-Au(D_{\infty h}) = [Au-C\equiv C-Au]Au^+(C_{2v})$ 计算出 $[Au-C\equiv C-Au]Au^+$ 的结合能为 -92.6 kcal/mol。说明从热力学上看, $[Au-C\equiv C-Au]Au^+$ 是稳定的。

$C_2HAu_2^+$ 是含有双 C 的混合团簇, 为我们研究桥 H 和桥 Au 的稳定性提供了典型实例, 由图 2.7(b) 列出的能量相对较低异构体可以发现, 含有 Au 桥的 C_s 对称性、 $^1A'$ 态的结构(24)是 $C_2HAu_2^+$ 的基态结构, 在 CCSD(T)/B3LYP 水平上, 分别比结构(25)和含有 H 桥的结构(26)能量低 0.25 和 0.60 eV。说明在含有双 C 的混合团簇 $C_2HAu_2^+$ 中 Au 桥要比 H 桥稳定, 这与 $B_2HAu_2^{[60]}$ 中的分析结果相一致。

2.3.2.3 C_2Au_4 和 $C_2Au_5^+$

基于前面的分析, 在含双 C 的碳金二元团簇中, H/Au 具有相似性。由此推知, C_2Au_4 的基态结构应当是类乙烯 C_2H_4 的 D_{2h} 结构, 是否是这样呢? 我们采用 GXYZ^[78] 程序对 C_2Au_4 的异构体进行了广泛搜索和更加严格方法、基组的计算, 结果(图 2.8)显示: 具有类乙烯结构的 D_{2h} C_2Au_4 (30, 1A_g) 只是一个局域极小结构, 能量要比 C_2Au_4 的全局极小结构 C_{2v} C_2Au_4 (27, 1A_1), 在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别高出 0.52、0.43 和 0.15 eV。

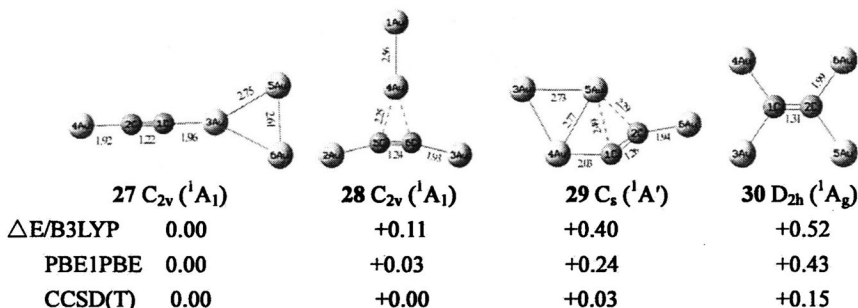


图 2.8 用 B3LYP 方法优化得到的 C_2Au_4 中性分子的相对能量较低异构体及分别在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值($\Delta E/eV$)。键长的单位为埃。

Fig.2.8 Four low-lying isomers of C_2Au_4 at B3LYP, with their relative energies ΔE (eV) indicated at B3LYP, PBE1PBE, and CCSD(T)/B3LYP.

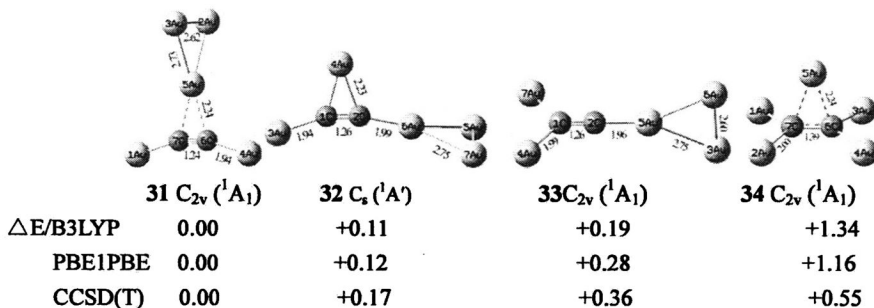


图 2.9 用 B3LYP 方法优化得到的 $C_2Au_5^+$ 阳离子的相对能量较低异构体及分别在 B3LYP、PBE1PBE 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下的相对能量值($\Delta E/eV$)。键长的单位为埃。

Fig.2.9 Four low-lying isomers of $C_2Au_5^+$ with their relative energies ΔE (eV) indicated at B3LYP, PBE1PBE, and CCSD(T)/B3LYP.

进一步观察、分析, C_{2v} 对称性 $Au-C\equiv C-Au_3$ (27)作为 C_2Au_4 中性分子的最稳定结构非常有意思,其结构中包含一个与 $-C\equiv C-$ 采取端配的金三角- Au_3 结构单元。NBO分析表明在 C_{2v} 对称性 C_2Au_4 (27)中 $AuCC-Au_3$ 为 σ 键,键长是1.96 Å, Wiberg键级为0.67,以共价键成分为主。再仔细观察会发现,在具有高对称性的 C_{2v} C_2Au_4 (28, 1A_1)和变形的 C_s 对称性 C_2Au_4 (29, $^1A'$)中都存在一个与 $Au-C\equiv C-Au$ 链通过侧配结合在一起的- Au_2 单元,结构(28)和(29)相同水平下计算所得能量略高于 C_{2v} 对称性的 C_2Au_4 (27)。非常值得注意的是,三角形的- Au_3 结构单元也存在于 C_2Au_4 的第三相对稳定结构中,三角形的- Au_3 结构单元在 C_2Au_4 能量相对较低异构体(27和29)中的出现是非常有意思和有趣的,揭示了在富金碳金团簇中一种新的结构单元三角形的- Au_3 的存在。

对于 $C_2Au_5^+$ 簇, 经过广泛异构体搜索和更加严格方法、基组的计算, 发现, 尽管 $C_2Au_5^+$ 与 $C_2H_5^+$ ^[94] 和 B_2Au_5 ^[60] 都是等电子体, 但 $C_2Au_5^+$ 的基态结构却与存在 H 桥的 C_{2v} 对称性 $C_2H_5^+$ 及存在 Au 桥的 C_{2v} 对称性 $B_2Au_5^+$ 不同。图 2.9 所示 C_{2v} 对称性、 1A_1 态的结构(31)是 $C_2Au_5^+$ 的最稳定结构, 其能量在 CCSD(T)/B3LYP 水平上分别比含有 Au 桥的、 C_s 对称性的、 $C_2Au_5^+$ (32), C_{2v} 对称性的 $C_2Au_5^+$ (33, 1A_1) 和 C_{2v} 对称性 $C_2Au_5^+$ (34, 1A_1) 低 0.17, 0.36 和 0.55 eV。 $C_2Au_5^+$ 的最稳定结构(31)可以看做结构单元三角形的 $-Au_3$ 与 $Au-C\equiv C-Au$ 链通过侧配形成的, 也可以看做是由三角形的 $-Au_3$ 作为结构单元代替 $C_2Au_3^+$ 的最稳定结构(22)中的桥 Au 得到, 或者看成是 C_{2v} 对称的 $C_2HAu_3^+$ (26) 中的桥 H 被三角状的 $-Au_3$ 单元替代而来。

表 2.3 采用 B3LYP 方法得到的 $C_2Au_n^+$ ($n=1,3,5$)、 C_2Au_n ($n=2,4$) 基态结构和 $D_{3h} Au_3^+$ 的 Wiberg 键级(WBI)及原子的自然键电荷($q/|e|$)

Table 2.3 Calculated Wiberg Bond Indexes (WBI) and Natural Atomic Charges ($q/|e|$) of the lowest-lying structures of $C_2Au_n^+$ ($n=1,3,5$), C_2Au_n ($n=2,4$), and $D_{3h} Au_3^+$ (18) at B3LYP.

isomers	WBI	q		
18 $C_2Au^+ C_s (^3A'')$	C2-Au3	0.95	C1	+0.39
	C1-C2	1.9	C2	-0.23
			Au3	+0.84
20 $C_2Au_2 D_{\infty h} (^1\Sigma_g)$	Au1-C4	0.92	Au1	+0.44
	C3-C4	2.9	C3	-0.44
			C4	-0.44
			Au1	+0.75
22 $C_2Au_3^+ C_{2v} (^1A_1)$	C4-Au3	0.76	Au1	+0.67
	C4-Au1	0.39	Au2	+0.54
	C4-C5	2.5	C4	-0.52
	Au3-C1	0.67	C1	-0.43
	Au4-C2	0.93	C2	-0.33
27 $C_2Au_4 C_{2v} (^1A_1)$	Au3-Au5	0.26	Au3	+0.42
	Au5-Au6	0.68	Au4	+0.10
	C1-C2	2.85	Au5	+0.62
	Au5-C6	0.25	Au1	+0.21
	Au5-Au2	0.36	Au2	+0.42
	Au3-Au2	0.62	Au5	+0.42
31 $C_2Au_5^+ C_{2v} (^1A_1)$	Au4-C6	0.78	C6	-0.55
	C6-C7	2.59		
35 $Au_3^+ D_{3h} (^1A_1'')$	Au-Au	0.47	Au	+0.33

进一步对比图 2.9 所列出 $C_2Au_5^+$ 的能量相对较低异构体, 会发现, 在第二相对稳定结构 C_s 对称性的 $C_2Au_5^+$ (32, $^1A'$) 和第三相对稳定结构 C_{2v} 对称性的 $C_2Au_5^+$ (33, 1A_1) 中, 都存在三角形的 $-Au_3$ 单元, 并且该结构单元均采取头碰头的方式与 $-C\equiv C-$ 结合形

成 σ 键。由表 2.4 给出的自然键电荷可知, 在 $C_{2v} C_2Au_5^+$ (31)、 $C_s C_2Au_5^+$ (32) 和 $C_{2v} C_2Au_5^+$ (33) 中的 $-Au_3$ 结构单元都带接近 1 个单位的正电荷, 分别为 $+0.86 |e|$ 、 $+0.78 |e|$ 和 $+0.80 |e|$ 。由此推知, $-Au_3$ 结构单元在 $C_2Au_5^+$ 的低能量异构体中以 Au_3^+ 阳离子形式存在。 $C_{2v} C_2Au_5^+$ (31) 中 Au-C 的 Wiberg 键级只有 0.25, 较好地印证了上面的推论。由此, $C_{2v} C_2Au_5^+$ (31) 可以看做是 Au_3^+ 阳离子与 $Au-C\equiv C-Au$ 链相互作用形成的路易斯酸碱对 $[Au-C\equiv C-Au]Au_3^+$, 该酸碱对中 $-Au_3$ 结构单元提供空的 6s 轨道, 相当于路易斯碱, 而 $Au-C\equiv C-Au$ 单元提供 $C\equiv C$ 间的 π 电子而被看做路易斯酸。结构(31)的 Au-C 键长为 2.24 Å 要比(32)和(33)中的 Au-C 键长(分别为 1.99 Å 和 1.96 Å)长的多。在 CCSD(T)//B3LYP 水平上, 根据下式:



计算得到结合能为 -71.9 kcal/mol。说明, 从热力学上看, D_{3h} 对称性的 Au_3^+ 与 $D_{\infty h}$ 对称性的 $Au-C\equiv C-Au$ 相互作用生成 C_{2v} 对称性的 $[Au-C\equiv C-Au]Au_3^+$ 是可行的。

那么, 为什么 $-Au_3$ 结构单元存在于一系列碳金团簇的低能量异构体中? 是什么作用使得 $-Au_3$ 结构单元能够稳定存在? 对此, 我们进行了探究。

2.3.2.4 Au_3^+ 单元

首先, 我们对 Au_3^+ 阳离子的低能量异构体进行了相关计算和分子轨道分析(见图 2.10a)。具有完美三角形结构、 D_{3h} 对称性的 Au_3^+ (35, $^1A''$) 是 Au_3^+ 阳离子的全局极小结构, 其能量在 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 水平下, 比第二相对稳定结构 $D_{\infty h} Au_3^+$ (36, $^3\Sigma_u^+$) 能量分别低 1.85 和 2.25 eV。 Au_3^+ 阳离子的全局极小结构(35) Au-Au 键长为 2.67 Å, 与 Stefan^[95]得到的 Au-Au 键长为 2.64 Å 及赵^[96]等计算的 Au-Au 键长为 2.67 Å 相接近。

由图 2.10b 可以看出, $D_{3h} Au_3^+$ (35) 结构中由一个完全离域的 3c-2e σ 键 (τ 键), 该 τ 键的杂化轨道组成为:

$$\tau_{Au-Au-Au} = 0.58(sp^{0.04}d^{0.01})_{Au} + 0.58(sp^{0.04}d^{0.01})_{Au} + 0.58(sp^{0.04}d^{0.01})_{Au}$$

该基态结构中三个 Au 是完全等价的, 杂化轨道中 Au 的 6s、6p 和 5d 分别占 95%、4% 和 1%。 D_{3h} 对称性的 Au_3^+ (35) 结构单元中有 2 个 σ 电子, 满足休克尔的 $4n+2$ 规则而表现出 σ 芳香性, 进而使得 $-Au_3^+$ 结构单元具有较高的稳定性, 可以与 $-C\equiv C-$ 双自由基采取侧配或端配时保持其稳定性, 仅是几何结构稍稍发生改变。例如 $C_{2v} C_2Au_5^+$ (31) 中 $-Au_3^+$ 结构单元中依然存在 3c-2e σ 键(图 2.10b), 杂化轨道的组成为:

$$\tau_{Au-Au-Au} = 0.61(sd^{0.02})_{Au} + 0.50(sd^{0.07})_{Au} + 0.61(sd^{0.02})_{Au} \quad (Au' \text{ 代表与两个 C 相连的 Au 原})$$

子)。在 $C_{2v} C_2Au_4$ (27)中)也存在类似 τ 键。

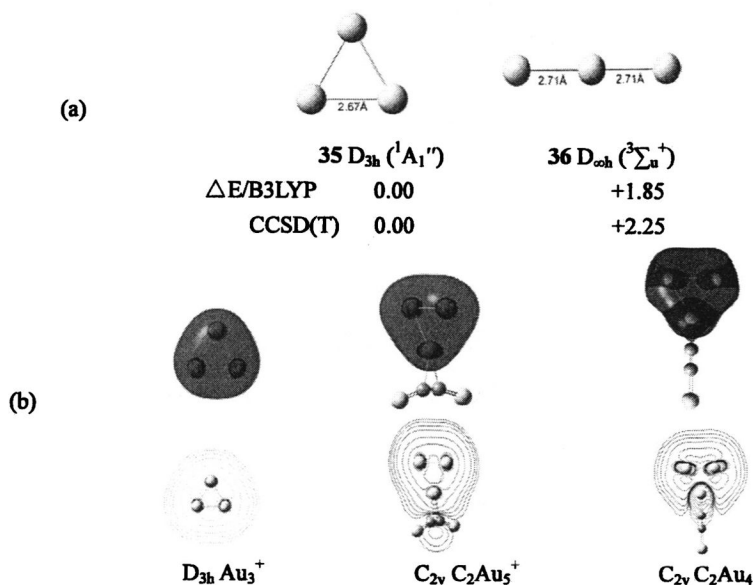
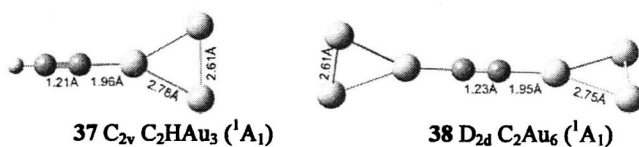


图 2.10(a)用 B3LYP 方法优化得到的 Au_3^+ 阳离子的相对能量较低异构体及分别在 B3LYP、CCSD(T)水平下的相对能量值($\Delta E/eV$),键长的单位为埃。(b) $D_{3h} Au_3^+$ (18)、 $C_{2v} C_2Au_5^+$ (14)和 $C_{2v} C_2Au_4$ (10)中 3c-2e 键的轨道图和轮廓图。

Fig.2.10 (a) Two Lowest-lying isomers of Au_3^+ with their relative energies ΔE (eV) indicated at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP and (b) orbital pictures and contour plots of the 3c-2e bonds in $D_{3h} Au_3^+$ (18), $C_{2v} C_2Au_5^+$ (14), and $C_{2v} C_2Au_4$ (10).

既然 Au/H 具有相似性,对 Au_3^+ 和 H_3^+ 进行对比分析是非常有必要的。据文献^[97,98]报道, D_{3h} 对称性、 $^1A_1''$ 态的 H_3^+ 阳离子中存在 3c-2e σ 键 (τ 键)而表现出 σ 芳香性。然而,三角形结构单元- H_3^+ 不能在基态结构 $C_{2v} C_2H_5^+$ ^[94]中稳定存在,故 Au_3^+ 和 H_3^+ 作为结构单元时是有区别的。综上所述,由于特有的相对论效应及 $\tau_{Au-Au-Au}$ 的存在,使得三角形的- Au_3^+ 能作为结构单元存在于含有双碳的碳金二元团簇中,三角形的- Au_3^+ 能作为结构单元可以与路易斯碱(如论文本部分设计到的 $\cdot C\equiv C\cdot$ 自由基)采用端配($\sigma \rightarrow \sigma$ 作用)或侧配($\pi \rightarrow \sigma$ 作用)的方式进行结合。

图 2.11 给出的是我们尝试用- Au_3 结构单元代替乙炔 C_2H_2 中的 H 所得的优化结构,替代一个 H 得到的 $C_{2v} C_2HAu_3$ (1A_1) (37) 和替代两个 H 得到的 $D_{2d} C_2Au_6$ (1A_1) (38) 都是真正极小,无虚频。

图 2.11 用 B3LYP 方法优化得到的 C_{2v} C_2HAu_3 和 D_{2d} C_2Au_6 Fig. 2.11 Optimized structures of Au_3 -containing C_{2v} C_2HAu_3 and D_{2d} C_2Au_6 at B3LYP.

为进一步证明三角形- Au_3^+ 的稳定性及在碳金簇合物中的存在,我们利用 GIAO^[99]方法对相关结构的核独立化学位移(NICS)数值^[100]进行了计算和分析。

表 2.4 采用 B3LYP 方法计算得到的结构 27、31、32、33、35、37 和 38 中 Au_3 的 NICS(ppm)数值,相同方法下计算得到的苯 C_6H_6 的 NICS(ppm)数值也一并列出。

Table 4 Calculated NICS (ppm) values for the Au_3 triangles in structures 27, 31, 32, 33, 35, 37 and 38 at B3LYP compared with the corresponding value of benzene C_6H_6 at the same level.

	NICS(0.0)	NICS(0.5)	NICS(1.0)	NICS(1.5)
C_{2v} C_2Au_4 (27)	-27.9	-22.3	-13.4	-7.2
C_{2v} $C_2Au_5^+$ (31)	-27.9	-22.6	-13.8	-7.3
C_1 $C_2Au_5^+$ (32)	-29.2	-23.6	-14.1	-7.5
C_{2v} $C_2Au_5^+$ (33)	-28.7	-22.1	-12.9	-6.8
D_{3h} Au_3^+ (35)	-29.8	-24.4	-15	-8.2
C_{2v} C_2HAu_3 (37)	-27.9	-22.3	-12.7	-6.7
D_{2d} C_2Au_6 (38)	-45.9	-36.6	-13	-3.7
D_{6h} C_6H_6	-7.8	-9.4	-9.8	-7.5

核独立化学位移(NICS)数值作为芳香性指数可以有效地解释各种分子的结构、稳定性及反应特性^[101,102]。NICS 判据是基于环电流效应的判定方法,环电流效应是单、多环化合物芳香性的重要指标。按照休克尔的芳香理论,芳香环中的 π 电子离域形成一个稳定的闭合体系,电子在该闭合体系中流动便产生了环电流。当磁场垂直作用于芳香性化合物时,芳香环封闭的电子体系会诱导产生一个围绕环转的诱导电流,从而产生一个与外界磁场相反,并与环面垂直的诱导磁场,故在环内产生抗磁性屏蔽,使总的磁场强度增大。由于环电流的作用,处于相同强度的磁场下,芳香性化合物环上质子比普通双键质子产生更大的化学位移,这种化学位移是决定芳香性的一个重要因素。

由表 2.4 列出了的数据可知,含有- Au_3 结构单元的碳金簇在 Au_3 结构单元几何中

心处都有较高的、负的 NICS(0.0)数值,充分说明金三角中存在较强的局域芳香性。甚至在距离 Au_3 结构单元几何中心上方 1.5 Å 处它们的 NICS(1.5)数值依然与人们所熟悉的 π 芳香性的苯的芳香性数值相近。需要特别指出的是考虑到 D_{2d} 对称性的 C_2Au_6 (38)结构的特殊性(两个金三角不在同一平面上),我们在求算其芳香性时是在 38 结构的几何中心处、几何中心处上方 0.5 Å、1.0 Å 及 1.5 Å 处进行相关计算的。但是,我们仔细观察会发现 D_{2d} 对称性的 C_2Au_6 (38) 中性分子 NICS(0.0)数值为-45.9,预示该结构具有较强的稳定性,同时,该结构中存在着一个大的离域共轭体系,可能具有较好的光学、电学性质,希望将来在材料化学领域中能有重要应用。

正是 $-\text{Au}_3$ 结构单元如此高的 σ 芳香性给含有两个 C 原子的碳金二元团簇带来了额外的稳定性。 $-\text{Au}_3$ 结构单元在含双碳的碳金二元团簇中之所以能稳定存在主要归因于 C 的强电负性,即由于 C 原子对电子较强的吸引能力,使得 Au 原子上的电子向 C 原子转移,进而形成 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元。相比较而言,在含有两个 B 原子的硼金二元团簇中,由于 B 的电负性相比较小,不足以形成较为稳定的 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元,故在 B_2Au_n^- 和 $\text{B}_2\text{H}_x\text{Au}_y$ [45] 的基态结构中没有 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元存在。

2.3.2.5 小结

基于以上研究发现:第一, B_2^- 与 C_2^+ 是等电子体,使得 B_2Au_n^- 和 C_2Au_n^+ 的低能量结构异构体有一定的相似性,如 B_2Au_3^- 和 C_2Au_3^+ 都以含有桥 Au 的结构最稳定;但由于 B 和 C 的电负性不同,硼金团簇和碳金团簇的结构又存在差别, C_2Au_5^+ 基态结构中 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元存在就是很好的实例。第二, C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$) 和 C_2Au_n ($n=2,4$) 低能量异构体的形成规律是,当 Au 原子个数小于等于 2 时, Au 原子优先选择端配的方式与 $\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ 结合;当 Au 原子个数达到 3 时,第 3 个 Au 原子更倾向于以侧配的方式与 $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}$ 结合形成稳定的路易斯酸碱电子对结构 $[\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}]\text{Au}^+(\text{C}_{2v})$;当 Au 原子个数超过 3 个时, $-\text{Au}_3$ 结构单元开始出现,该结构单元类似与 H,可以采取端配或侧配的不同方式与 $\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ 及 $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}$ 结合; $-\text{Au}_3$ 结构单元在含双碳的碳金二元团簇中之所以能稳定存在主要归因于 C 的强电负性,即由于 C 原子对电子较强的吸引能力,使得 Au 原子上的电子向 C 原子转移,进而形成 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元。 $-\text{Au}_3^+$ 中的局域 σ 离域键又给整个团簇带来额外的稳定性。

含有双碳的碳金团簇低能量异构体的生成规律使我们很容易联想起 Au_n 团簇以 Au_3 三角作为结构单元的事实 [96], 化学工作者所熟知的一个实例,四面体状的 Au_{20} 就是由一个个完整的 Au_3 三角单元组成的 [103]。有理由相信,含有 Au_3 三角单元的纳

米结构材料的表面可以作为活性位点来催化涉列到含有 $\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ 的化学反应。

2.4 结论

1. 基于从头算理论和密度泛函理论, 对 BAu_n^{-0} ($n=1-4$) 金硼烷的几何结构、电子结构特征和阴离子基态结构的光电子能谱进行了研究, 研究发现, BAu_n^{-0} ($n=1-4$) 团簇具有和 BH_n^{-0} 相似的几何结构; 自然振动理论(NRT)分析证明在 BAu_n^{-0} 簇($n=2-4$)中, B-Au 间的相互作用主要是共价键作用。在 BAu_n^{-0} ($n=1-4$) 系列团簇中, T_d 对称性的 BAu_4^- 备受关注, 它有最高的单电子剥离能(VDE=3.69 eV)和高达 3.0 eV 的 HOMO-LUMO 能级差, BAu_4^- 的第一电子激发能为 2.18 eV。基于 Au/H 类似性, 将 LiBAu_4 和 LiBH_4 巧妙地联系在一起, 探讨了 BAu_4^- 作为结构单元形成 LiBAu_4 的可能性, 希望将来 LiBAu_4 及其它含有 $[\text{BAu}_4]^-$ 结构单元的固体无机盐会在实验室中合成出来。

2. 基于密度泛函理论, 探讨了 C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$)和 C_2Au_n ($n=2,4$)团簇的结构及成键特征。研究发现: B_2^- 与 C_2^+ 是等电子体, 使得 B_2Au_n^- 和 C_2Au_n^+ 的低能量结构异构体有一定的相似性, 如 B_2Au_3^- 和 C_2Au_3^+ 都以含有桥 Au 的结构最稳定; 但由于 B 和 C 不同的电负性, 硼金团簇和碳金团簇的结构又存在差别, 可从 C_2Au_5^+ 基态结构中- Au_3^+ 结构单元存得到充分证明。 C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$)和 C_2Au_n ($n=2,4$)低能量异构体的形成规律是, 当 Au 原子个数不超过 2 时, Au 原子优先选择端配的方式与 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 结合; 当 Au 原子个数达到 3 个时, 第 3 个 Au 原子更倾向于以侧配的方式与 $\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}$ 结合形成稳定的路易斯酸碱电子对结构 $[\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}]\text{Au}^+(\text{C}_{2v})$; 当 Au 原子个数超过 3 时, $-\text{Au}_3$ 结构单元开始出现, 该结构单元类似与 H, 可以采取端配或侧配的不同方式与 $-\text{C}\equiv\text{C-}$ 及 $\text{Au-C}\equiv\text{C-Au}$ 结合。

与 B_2Au_n^- 和 $\text{B}_2\text{H}_x\text{Au}_y^-$ 的低能量异构体相比较, 表明 $-\text{Au}_3$ 结构单元在含有双碳的碳金二元团簇中之所以能稳定存在主要归因于 C 的强电负性, 即由于 C 原子对电子较强的吸引能力, 使得 Au 原子上的电子向 C 原子转移, 进而形成 $-\text{Au}_3^+$ 结构单元。同时, $-\text{Au}_3^+$ 形成的三角形单元的局域 σ 离域键又给整个团簇带来额外的稳定性。

第三章 平面 π 芳香性 $C_{3h} B_6H_3^+$ 、 $C_{2v} B_{10}H_5^-$ 及 π 反芳香性 $C_{2h} B_8H_4$

3.1 引言

由于硼的缺电子性，硼的化合物尤其是硼氢化合物在研究化学键成键类型过程中起着尤为重要的作用。科研工作者对小的硼氢团簇已经做了许多有意义的探索和研究，Vincent *et al.*^[28] 对乙烯 C_2H_4 类似物 B_2H_4 的结构及性质进行了研究；Tian^[29] 等通过理论计算，研究了 BH_3 、 B_2H_6 、 B_3H_7 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 和 B_5H_{11} 系列团簇及阳离子的结构；Ricca^[30] 从理论上对 B_nH^+ 阳离子团簇的结构和性质进行了分析；Curtiss^[31] 对 B_2H^+ 、 $B_2H_2^+$ 和 $B_3H_2^+$ 进行了研究；Dias^[32] 研究了 $B_2H_{2n}^{2+}$ ($n=1-4$) 的结构特征；Schleyer 课题组^[33] 对一些较大的 B_nH_n 硼氢团簇及具有巢式结构的 $B_nH_n^{2-}$ 二价阴离子进行了研究。相比较而言，对于缺氢体系即 $n>m$ 的 B_nH_m 簇研究较少。近来，王来生课题组^[34,35] 和 Boldyrev^[36] 课题组利用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法，基于对 $B_7H_2^-$ 阴离子的结构和性质的详实分析，发现在双链结构的裸硼簇 B_7^- 两端不饱和 B 原子上键合端 H 可以得到平面的、 C_{2v} 对称性的基态结构，该结构有 4 个离域 π 电子，根据休克尔规则表现为 π 反芳香性。最近，Yu 等^[37] 通过理论计算对 $B_6H_5^+$ 团簇的结构及性质进行了研究，基于详细的分子轨道(MO)分析、自然键轨道(NBO)分析和芳香性讨论，发现具有 D_{3h} 和 C_{2v} 对称性的五配位的 $B_6H_5^+$ 都具有 π 芳香性。前不久，Szwacki 等^[38] 提出 D_{3h} 对称性的 $B_{12}H_6$ 是一个具有平面结构、与苯非常相似的芳香性分子。我们课题组^[39] 研究发现 D_{3h} 对称性的 $B_{12}H_6$ 并非基态结构，其能量要比基态结构高出 35 kcal/mol。同时，我们以 $B_{16}H_n$ ^[41] 和 $B_{18}H_n$ ^[42] ($n=1-6$) 为研究对象进一步拓展了对缺氢硼氢化合物的研究。以上研究发现，裸硼簇通过部分氢化可以得到平面的、高稳定性的缺氢硼氢团簇结构 (B_nH_m $n>m$)，团簇结构的稳定性与该体系的几何结构和电子结构相关，硼氢化合物和碳氢化合物间存在一定的对应关系。近期关于 $B_{12}H_n^+$ ($n=1-12$)^[43] 系列团簇的研究发现，硼氢团簇的立体几何结构与 H 原子的个数相关，当 H 原子个数不超过 5 时，团簇的基态呈二维平面或准平面结构，当 H 原子个数超过 5 时三维结构更加稳定。

在有机化学中，环丙烯阳离子是典型的芳香性体系，环丁二烯是反芳香性体系，而环戊二烯阴离子表现出 π 芳香性。受上述研究启发，很容易想到，对于缺氢硼氢团簇 (B_nH_m $n>m$) 来说，是否存在具有平面结构的、芳香性或反芳香性的分子(离子)与碳氢化合物中经典的芳香性的环丙烯阳离子、反芳香性的环丁二烯及芳香性的环

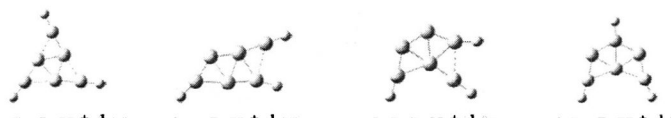
戊二烯阴离子相对应呢？这些硼氢团簇的构成有何特点？它们的成键方式又有什么特点？

论文该部分主要是基于结构分析、轨道分析和详细的 AdNDP 分析，找出芳香性环丙烯阳离子、反芳香性环丁二烯及 π 芳香性环戊二烯阴离子的硼氢化合物类似物，对相应缺氢硼氢化合物的结构特征和性质进行进一步研究，探索其规律性。

3.2 研究方法

异构体的搜索采用手工搭建和 GEGA(the gradient embedded genetic algorithm)程序^[103]搜索相结合的方式。手工搭建异构体时主要依据文献^[35,36,105-107]考虑最稳定结构一般是端 H 键结合在裸 B 簇的周边不饱和 B 上的实验事实。对所得稳定异构体的进一步结构优化和频率计算采用密度泛函的 B3LYP 方法^[79]，基于 6-311+G(d, p)基组水平进行。平行计算采用二级微扰的 MP2(FC)^[108]方法，结果发现，两种方法得到的异构体的几何结构相同，只是键长、键角稍有变化。对重要的能量相对较低异构体，选择 B3LYP 方法所得结果，进一步采用 CCSD(T)(coupled cluster method with triple excitations)^[81]进行能量计算。为深入分析能量较低异构体的成键特征，使用 AdNDP (adaptive natural density partitioning)^[66]程序对其进行了详细分析。利用 gauge-independent atomic orbital (GIAO) method^[99]计算团簇的核独立化学位移(NICS)及沿着分子对称轴方向、垂直于分子平面的轴向核独立化学位移(NICS_{zz})进一步讨论团簇的芳香性/反芳香性，其中，NICS_{zz}(0)和 NICS_{zz}(1)分别指垂直于分子平面 0.0 Å 和 1.0 Å 时的 NICS_{zz}。利用 electron localization function (ELF)^[109]对团簇的芳香性进行进一步分析。利用含时密度泛函(TDDFT)方法求算中性分子的第一电子激发能和阴离子的垂直电子剥离能^[110]。所有计算均使用 Gaussian03 程序^[111]。C_{3h} 对称性的 B₆H₃⁺、C_{2h} 对称性的 B₈H₄ 和 C_{2v} 对称性的 B₁₀H₅⁻ 的能量相对较低异构体及在不同方法下的能量差值分别在图 3.1、3.4 及 3.8 中列出；图 3.2 和 3.5 为 C_{3h} 对称性的 B₆H₃⁺ 和 C_{2h} 对称性的 B₈H₄ 与它们对应的碳氢化合物分子的典型分子轨道；C_{3h} 对称性的 B₆H₃⁺ 和 C_{2h} 对称性的 B₈H₄ 与它们对应的碳氢化合物的 AdNDP 的分析结果分别在图 3.3 和图 3.6 给出；图 3.7 为 C_{2v} 对称性的 B₁₀H₅⁻ 及其对应碳氢化合物 D_{5h} 对称性的 C₅H₅⁻ 的典型 π 轨道和 AdNDP 分析结果。图 3.8 对 C_{3h} 对称性的 B₆H₃⁺、C_{2h} 对称性的 B₈H₄ 和 C_{2v} 对称性的 B₁₀H₅⁻ 及其相对应碳氢化合物进行了类比。表 3.1 列出了 C_{3h} 对称性的 B₆H₃⁺、C_{2h} 对称性的 B₈H₄ 和 C_{2v} 对称性的 B₁₀H₅⁻ 及相应碳氢化合物的一些电子和磁性质。

3.3 结果和讨论

3.3.1 $B_6H_3^+$ 和 $C_3H_3^+$


	1 $C_{3h}B_6H_3^+$ ($^1A'$)	2 $C_2B_6H_3^+$ ($^1A'$)	3 $C_sB_6H_3^+$ ($^1A'$)	4 $C_{2v}B_6H_3^+$ (1A_1)
B3LYP	0.00	+0.00	+0.05	+0.39
MP2	0.00	+0.14	+0.13	+0.56
CCSD(T)/B3LYP	0.00	+0.05	+0.09	+0.41

图 3.1 优化得到的 $B_6H_3^+$ 4 个能量相对较低异构体及在不同方法下计算得到的能量差值。Fig.3.1 Optimized geometries of the four low-lying isomers of (a) $B_6H_3^+$ (1-4), with their relative energies indicated in eV at B3LYP, MP2, and CCSD(T)/B3LYP levels.

我们从研究最简单的具有 π 芳香性的环丙烯阳离子— D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 的硼氢化合物类似物入手。由图 3.1 可知，具有完美平面三角形结构、 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 是 $B_6H_3^+$ 的基态结构，其能量在 CCSD(T)/B3LYP 水平上要比 C_s 对称性的结构 2、 C_s 对称性的结构 3 和 C_{2v} 对称性的结构 4 分别低 0.05、0.09 和 0.41 eV。我们注意到 $C_{3h}B_6H_3^+$ 1、 $C_sB_6H_3^+$ 2 和 $C_sB_6H_3^+$ 3 是三个能量相近异构体(在 CCSD(T)/B3LYP 水平上，相差仅有 0.09 eV)，在将来的实验研究中可能同时存在。这里，我们选择对称性较高的 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 进行讨论。 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 较大的 HOMO-LUMO 能级差 (4.60 eV) 可进一步说明 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 具有较高的稳定性。将 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 的硼骨架与文献^[35]报道的基态双链 B_6 结构对比，对于基态结构来说，由于氢化作用硼骨架发生了很大变化。将图 3.1 给出的 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 的结构和文献报道的 $B_3^{+[112]}$ 簇的稳定结构进行对比， C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 可以看作是在三角状的 D_{3h} 对称性的裸 $B_3^{+[112]}$ 簇的周边 B-B 间键合 3 个以 B 为桥的 BH 单元得到的。基于以上分析， C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 与 $D_{3h}C_3H_3^+$ 在几何结构上是相似的。

为探究 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 和 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 的相似性，我们对它们的分子轨道进行了分析，图 3.2 列出了 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 和 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 的典型 π 分子轨道。显然 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 与 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 相似， $B_6H_3^+$ 的 HOMO-2(a'') 和 $C_3H_3^+$ 的 HOMO-1(a_2'') 是两个完全离域的 π 轨道，主要由垂直于分子平面的 p_z 原子轨道线性组合而成，2 个离域的 π 轨道中各容纳 2 个电子，根据休克尔 $4n+2$ 规则显示 π 芳香性。故从离域 π 键来看， C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 1 与 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 类似，都是 π 芳香性体系。

为更深入分析它们的成键特征，我们用 AdNDP 程序对 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 和 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 的分子价轨道进行了详细研究，分析结果见图 3.3。对比图中结果不难发现，与上面的正则轨道分析结果一致，两者均有一个离域 π 键： C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 与 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 分别有一个 $6c-2e$ 离域 π 键和 $3c-2e$ 离域 π 键，其电子占据数均为 $2.00|e|$ ，根据 $4n+2$ 规则显示 π 芳香性。 $B_6H_3^+$ 的 σ 键包括三个电子占据数为 $1.99|e|$ 的 B-H $2c-2e$ 键；三个电子占据数为 $1.92|e|$ 的 B-B $2c-2e$ 键及三个离域于 B_3 三角、电子占据数为 $1.96|e|$ 的 $3c-2e$ 键。两者最大的区别在于 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 中存在 3 个离域的 $3c-2e$ σ 键，内部的三个 B 正是通过该离域 σ 键与周边的 B 原子键合在一起的。同时，由于外围的硼三角中都存在离域 σ 键，周边的每个硼三角都应具有 σ 岛芳香性，接下来的 NICS 数值可以进一步证明这一点。基于以上分析， C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 与 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 类似，都是 π 芳香性体系。同时，因 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 有 6 个离域 σ 电子，根据休克尔规则显示 σ 芳香性，表现为 π 和 σ 双重芳香性。

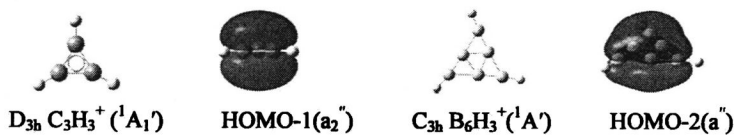
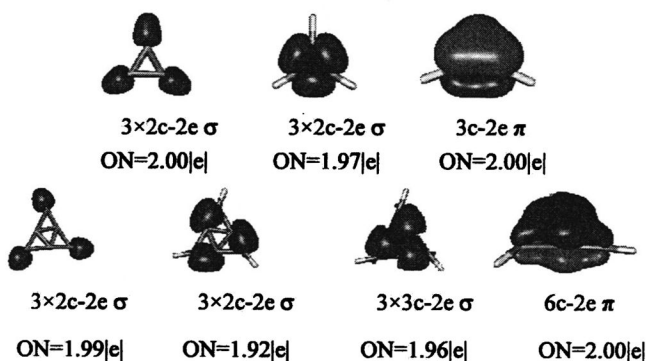
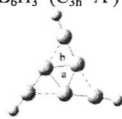
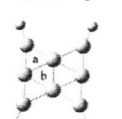
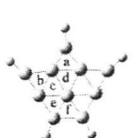
图3.2 D_{3h} $C_3H_3^+$ 和 C_{3h} $B_6H_3^+$ 典型 π 分子轨道Fig.3.2 Comparison of the canonical π MOs of D_{3h} $C_3H_3^+$ and C_{3h} $B_6H_3^+$ 图3.3 D_{3h} $C_3H_3^+$ 和 C_{3h} $B_6H_3^+$ 的 AdNDP 分子轨道，及各轨道的电子占据数。Fig. 3.3 AdNDP MOs of C_{3h} $B_6H_3^+$ and D_{3h} $C_3H_3^+$ with occupation numbers (ON) indicated.

表 3.1 给出的用来衡量芳香性/反芳香性的相关磁性质数据，进一步说明 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+ 1$ 和 D_{3h} 对称性的 $C_3H_3^+$ 环丙烯阳离子具有相似性。 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 的 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 分别是 -58.22 ppm 和 $NICS_{zz}(1)=-30.06$ ppm 充分显示出其较高的芳

香性。而与其相对应的环丙烯正离子的 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 分别是 -33.07 ppm 和 $NICS_{zz}(1)=-29.23$ ppm。需要特别指出的是, 周边每个 B_3 单元的 $NICS_{zz}(0)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 数值均为负值, 表现出岛 σ 芳香性, 这与前面 AdNDP 分析结果中 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 存在 3 个离域 σ 键相一致。

表 3.1 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平上得到的 $C_{3h}B_6H_3^+$ 、 $C_{2h}B_8H_4$ 和 $C_{2v}B_{10}H_5^-$ 及相应碳氢化合物的核独立化学位移(NICS/ppm)数值。

Table 3.1 Calculated values of the nucleus independent chemical shifts (NICS/ppm) of $C_{3h}B_6H_3^+$, $C_{2h}B_8H_4$ and $C_{2v}B_{10}H_5^-$ at B3LYP/6-311+g(d,p), compared with the calculated magnetic properties of the corresponding hydrocarbons at the same theoretical level.

		NICS(0)(ppm)	NICS _{zz} (0)(ppm)	NICS _{zz} (1)(ppm)
$C_3H_3^+$ ($D_{3h}^1A_1'$)	center	-23.65	-33.07	-29.23
$B_6H_3^+$ (C_{3h}^1A')	a	-20.92	-58.05	-29.56
	b	-11.57	-65.97	-23.91
C_4H_4 ($D_{4h}^1A_g$)	center	24.73	111.47	55.6
B_8H_4 ($C_{2h}^1A_g$)	center	-1.60	-12.27	17.54
	a	-10.58	-22.58	9.41
	b	-12.49	-30.75	-1.75
$C_5H_5^-$ ($D_{5h}^1A_1'$)	center	-12.23	-18.22	-34.63
$C_{2v}B_{10}H_5^-$	center	-9.67	-42.55	-44.42
	a	-23.8	-20.0	-61.1
	b	-21.8	-19.0	-47.4
	c	-26.1	-17.7	-60.5
	d	-21.0	-17.7	-67.0
	e	-18.6	-15.3	-33.6
	f	-25.9	-16.4	-44.4

3.3.2 B_8H_4 和 C_4H_4

接下来, 我们探究典型反芳香性分子 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的硼氢化合物类似物。依据文献^[35,36,105-107,113]手工搭建部分异构体, 采用 GEGA 程序对 B_8H_4 的异构体进行了较为广泛的研究。研究发现, 在 $D_{2h}B_4^{[113]}$ 裸硼簇的周边 B-B 间键合 4 个以 B 为桥的 BH 结构单元, 采用不同方法优化, 同时进行频率计算, 均得到 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**

(见图 3.4), B_8H_4 **8** 是一真正极小(无虚频)。 B_8H_4 **8** 中, 中心 4 个 B 中的两个 B 原子稍稍偏离平面 0.16 Å, 因此, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 是一个准平面结构。我们把 B_8H_4 **8** 看做人们熟知的环丁二烯(D_{2h} 对称性的 C_4H_4)的硼氢化物类似物。由图 3.4 知, B_8H_4 **8** 能量要比具有 B_8 双链结构、 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 (1A_g) **5** 在 CCSD(T)/B3LYP 水平上高 1.31 eV。这与环丁二烯情况类似, 由于四元环张力的存在, 环丁二烯 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 并非 C_4H_4 团簇的全局极小, 其能量要高于丁三烯链状结构。

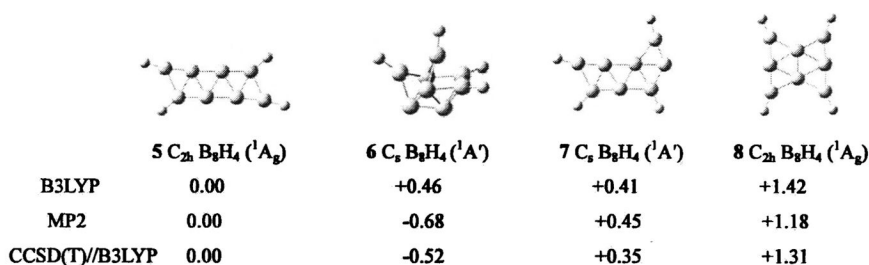


图3.4 B_8H_4 的低能量异构体及用不同方法计算得到的异构体间的能量差(eV)。

Fig.3.4 Optimized geometries of the four low-lying isomers of B_8H_4 (5-8) with their relative energies indicated in eV at B3LYP, MP2, and CCSD(T)/B3LYP levels.

如图 3.5, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 的 HOMO(b_g)和 HOMO-4(b_u)轨道与 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的 HOMO(b_{2g})及 HOMO-2(b_{3u})轨道都是由垂直于分子平面的 p_z 轨道线性组合而成的离域 π -轨道, 这样 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 和 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 都有 4 个 π 电子, 根据休克尔规则表现出 π 反芳香性。由此看来, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 类似于环丁烯 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 显示 π 反芳香性。

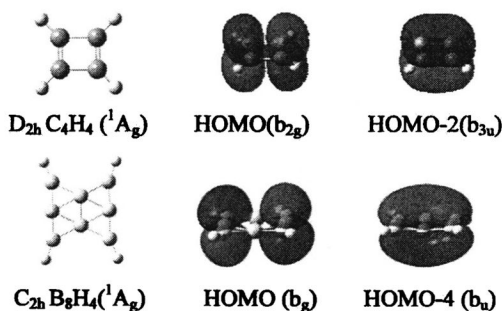


图 3.5 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 及其对应碳氢化合物 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的结构及 π 轨道。

Fig.3.5 Comparisons on the canonical π bonding of C_{2h} B_8H_4 , C_{2h} B_8H_2 and the corresponding hydrocarbons D_{2h} C_4H_4 .

AdNDP的分析结果便于深入分析 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**与环丁二烯 D_{2h} C_4H_4 的成键特征。据图3.6给出的分析结果不难发现, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 与 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的分子轨道的相同之处在于, 二者均有两个 π 轨道, 容纳4个 π 电子, 根据休克尔规则显示 π 反芳香性。不同之处主要表现在以下几方面: 一是在 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 中仅有两个定域 π 轨道, 而 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 中为两个电子占据数均为2.0 |e|的4c-2e的离域 π 键, 由于离域 π 电子的存在, 使得 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 类似于文献^[104]报道的 Li_4 簇, 表现出 π 岛芳香性, 表3.1中的NICS数值可以说明这一点(a点和b点的 $NICS_{zz}(0)$ 分别为-22.58和-30.75 ppm); 二是 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**中除定域 σ 外, 还有电子占据数超过1.81 |e|的3个3c-2e离域 σ 键, 因此 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**具有 σ 岛芳香性。同时, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**总的 σ 轨道电子占据数为6, 根据休克尔规则, 显示 σ 芳香性。总体看来, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**表现为 σ 芳香性和 π 反芳香性。

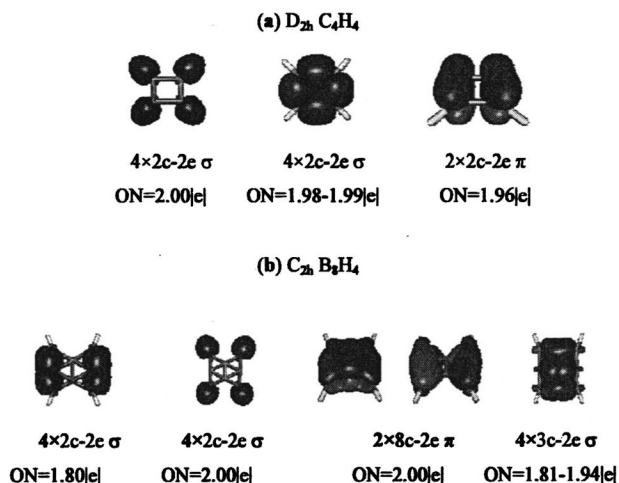


图3.6 $D_{2h} C_4H_4$ 和 $C_{2h} B_8H_4$ 的AdNDP分子轨道及各轨道的电子占据数。

Fig.3.6 AdNDP bonding patterns of (a) $D_{2h} C_4H_4$ and (b) $C_{2h} B_8H_4$ with occupation numbers (ON) indicated.

由于 π 和 σ 岛芳香性的影响, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8** 与其类似物环丁二烯 D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的NICS数值存在较大差异(见表3.1): D_{2h} 对称性的 C_4H_4 的NICS数值全为正值, 表现为反芳香性; C_{2h} 对称性的 B_8H_4 **8**, 岛内NICS(0)和 $NICS_{zz}(0)$ 都为负值, 分子几何中心的 $NICS_{zz}(0)$ 为-1.60 ppm。由此看来, 适用于分析单环有机分子芳香性的 $4n+2$ 规则, 可以用于分别分析硼氢化合物分子中的存在离域 π 和(或) σ 键的四边形 B_4 单元和三角形的 B_3 单元结构的芳香性。

3.3.3 $B_{10}H_5^-$ 和 $C_5H_5^-$

环戊二烯阴离子 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 是人们熟知的 π 芳香性阴离子, 它的硼氢化物类似物几何结构和成键特征如何? 受上述两例启发, 我们选择 C_{2v} 对称性的 $B_5^{[114]}$ 的基态结构作为初始骨架, 在外围每两个 B-B 间键合一个以 B 为桥的 BH 单元, 用不同方法优化后均得到 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$, C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 9 是真正极小(无虚频)。同时, 依据文献^[35,36,105-107]手工搭建部分异构体, 采用 GEGA 程序对 $B_{10}H_5^-$ 的异构体进行了较为广泛的研究。图 3.7 列出了 $B_{10}H_5^-$ 的四个能量相对较低异构体, $C_{2v}(^1A_1)$ 10、 $C_s(^1A')$ 11 和 $C_{2v}(^1A_1)$ 12 是三个能量相近的异构体(在 CCSD(T)//B3LYP 水平上, 相差仅有 0.10 eV), 在将来的实验研究中可能共存, 接下来的研究中, 我们选择对称性较高的 $C_{2v}(^1A_1)$ 9 进行分析。

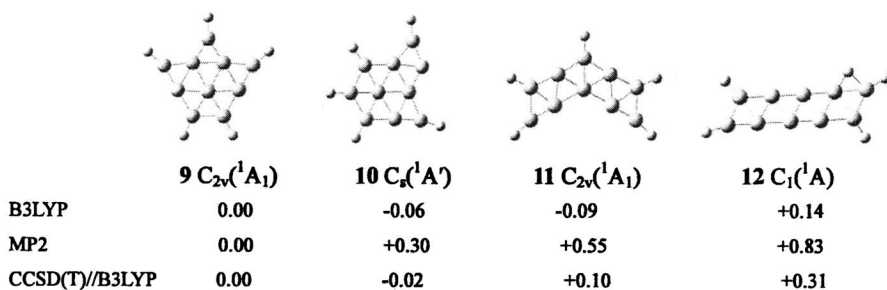


图 3.7 $B_{10}H_5^-$ 的能量相对较低异构体, 及用不同方法计算得到的异构体间的能量差(eV)。

Fig. 7 Low-lying isomers of $B_{10}H_5^-$ with relative energies ΔE indicated in eV at B3LYP, MP2, and CCSD(T)//B3LYP levels.

环戊二烯阴离子有 6 个 π 电子, 是典型的 π 芳香性实例, C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 9 与人们熟知的环戊二烯阴离子(D_{5h} $C_5H_5^-$)有哪些相似之处? 下面我们依据正则轨道分析、AdNDP 分析及 NICS 数值分析来进行讨论。

首先, 根据图 3.8a 给出的典型 π 成键轨道可以看出, 两者都具有相似的 π 分子轨道。对 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 来说, 2 个兼并的 HOMO(e_1')轨道及 HOMO-1(a'')轨道是 3 个完全离域的 π 轨道, 根据休克尔规则, 离域 π 轨道的 6 个电子给体系带来 π 芳香性; 对于 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 而言, HOMO(b_1)、HOMO-1(a_2)和 HOMO-5(b_1)分别是 3 个双占据的 π 轨道, π 电子总数为 6, 体系表现出 π 芳香性, 故 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 9 是 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 的类似物。进一步对比图 3.8 列出的相应的离域 π 轨道, 会发现两体系中的离域 π 轨道是相似的, 只是轨道的能量高低顺序稍有差别。在经典的反芳香性体系 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 中, 所有 π 轨道的能量均高于最高占据的 σ 轨

道，而在 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ **9**； π 轨道(HOMO-5)能量要低于某些 σ 轨道，即在芳香性的碳氢化合物 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 中， σ 轨道优先排满电子后，电子才填满 π 轨道，但是在硼氢化合物 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 中，某些 π 轨道，如 HOMO-5 会优先于一些 σ 轨道排满电子。这是无机芳香性体系不同于有机芳香性体系的地方，类似的现象在 M_5^- ($M=P, As, Sb$)^[115] 体系中早有报道，在以上我们讨论过的 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 及 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 也同样存在。

再来看图 3.8b 列出的 AdNDP 分析结果：与上面正则轨道分析结果相一致， D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 和 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 都有 3 个容纳满电子的离域 π 轨道，故根据 $4n+2$ 规则显示 π 芳香性；仔细对比，两者轨道的不同之处在于， $C_{2v} B_{10}H_5^-$ **9** 中除 5 个 $2c-2e$ B-H σ 键、6 个 $2c-2e$ B-B σ 键外，还有 4 个 $3c-2e$ σ 键，离域 σ 电子数为 8，根据休克尔规则，显示 σ 反芳香性，这样， $C_{2v} B_{10}H_5^-$ **9** 具有 σ 反芳香性和 π 芳香性。

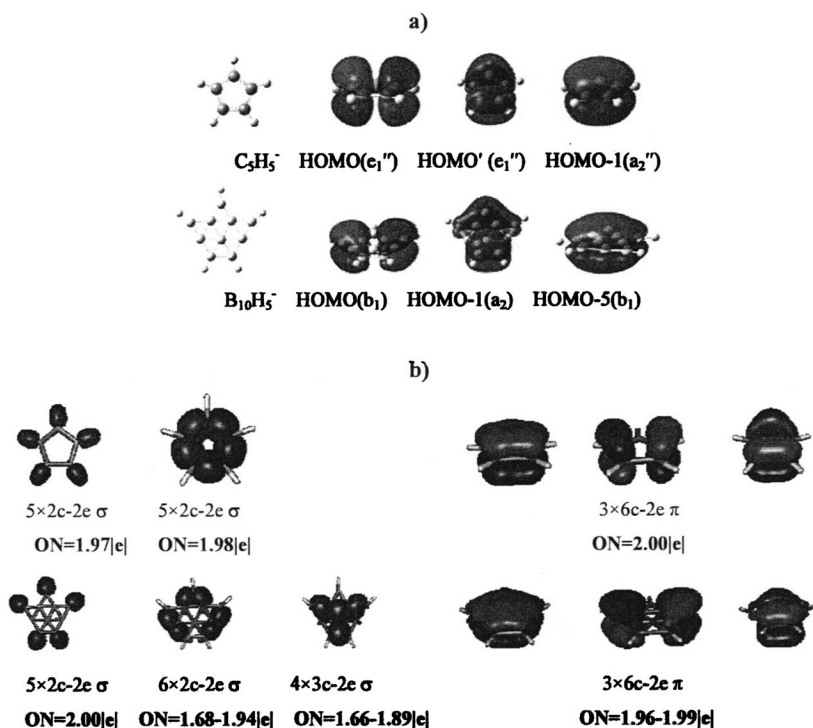


图 3.8 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 及其对应碳氢化合物 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 的典型 π 轨道和 AdNDP 分析结果。

Fig.3.8 (a) Comparisons on the canonical π MOs of $D_{5h} C_5H_5^-$ and $C_{2v} B_{10}H_5^-$; (b) AdNDP MOs of $D_{5h} C_5H_5^-$ and $C_{2v} B_{10}H_5^-$.

其三，对比表3-1给出的NICS数值， C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 和 D_{5h} 对称性的 $C_5H_5^-$ 的NICS(0)，NICS_{zz}(0)和NICS_{zz}(1)分别为-9.67和-12.23，-42.55和-18.22及-44.42和34.63 ppm，说明两者都是芳香性体系。当然，由于离域 σ 和 π 键的存在， C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 往往表现出岛 σ 和 π 芳香性(表3.1给出的小三角中心的NICS为负值)。

为进一步总结本章研究的环丙烯阳离子、环丁二烯与环戊二烯阴离子与其硼氢化物类似物 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 、 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 及与 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 间的对应规律，我们在图3.9中进行了对比。

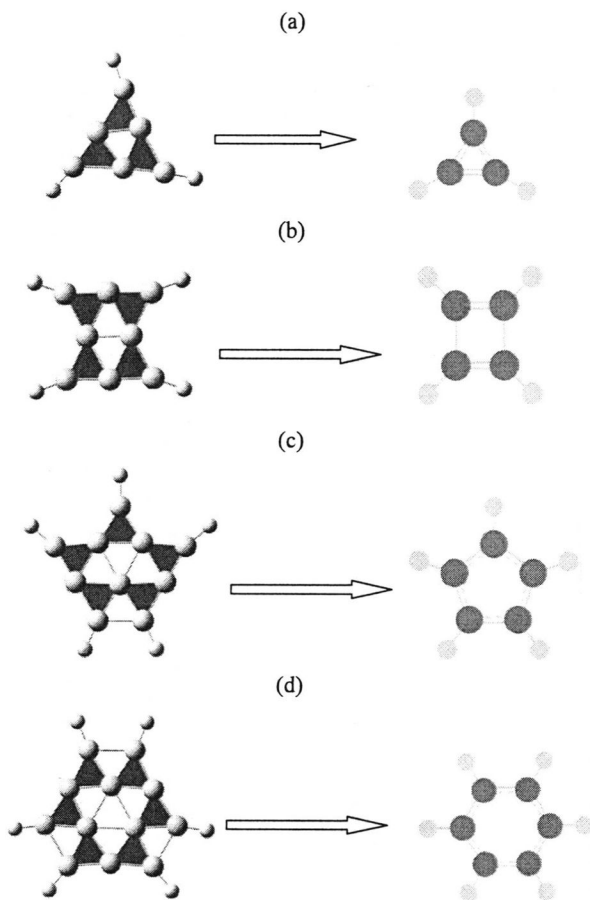


图 3.9 C_{3h} $B_6H_3^+$, C_{2h} B_8H_4 , C_{2v} $B_{10}H_5^-$ 及其 $B_{12}H_6$ ^[ref.38] 相对应碳氢化合物类比

Fig.3.9 Analogy between boron hydrides and hydrocarbons. (a) the $B_6H_3^+$ and cyclopropene cation; (b) the unstable B_8H_4 and the unstable square cyclobutadiene; (c) the stable $B_{10}H_5^-$ and cyclopentadienyl anion; (d) the stable $B_{12}H_6$ (ref. 98) and stable benzene.

由图 3.9 列出的结果发现，将 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 与 D_{3h} 对称性的环丙烯阳离子

$C_3H_3^+$, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 与环丁二烯, C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 与环戊二烯阴离子(D_{5h} $C_5H_5^-$)及文献报道过的 D_{3h} 对称性的 $B_{12}H_6$ 与苯的结构放在一起比较, 会得到一些有意思的结论: 第一, C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 , C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 可以通过分别在 B_3^+ , B_4 和 B_5 稳定结构的外围 B-B 间键合以 B 作为桥的 BH 单元得到; 第二, 将图 3.9 中每一个涂有颜色的硼三角 B_3 单元看做一个 C 原子, 恰好得到其相对应的碳氢化合物。每个涂有颜色的硼三角包含 3 个 B 原子, 价电子总数为 9, 有 6 个价电子用于形成 B-B 间的 σ 键, 但有一个 B-B 键供两个硼三角共用, 故实际上每个硼三角用于形成 σ 键的价电子数相当于 5 个, 这样还剩余 4 个价电子, 这与 C 原子的价电子数相同, 进而可以认为该系列硼氢化物类似物中一个共享顶点的硼三角 (图中涂有颜色的) 相当于相应碳氢化合物中的一个 C 原子。希望该规律在研究碳氢化合物及其相应硼氢化物类似物时有一定的借鉴作用。

3.4 结论

论文该部分基于密度泛函理论, 对 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 和 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 几何结构、成键特征及芳香性进行了探讨。研究发现硼氢化合物与碳氢化合物间存在一些有趣的对应关系: 具有 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$ 表现为 π 芳香性, 可看作 D_{3h} 对称性的环丙烯阳离子 $C_3H_3^+$ 的类似物; 与人们熟知的环丁二烯相似, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 有 4 个 π 电子, 根据休克尔 $4n+2$ 规则表现出反芳香性; C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 与环戊二烯阴离子(D_{5h} $C_5H_5^-$)性质相似。 $C_{3h}B_6H_3^+$ 1, $C_{2h}B_8H_4$ 8 和 $C_{2v}B_{10}H_5^-$ 9 可以通过分别在 B_3^+ , B_4 和 B_5 稳定结构的外围 B-B 间键合以 B 作为桥的 BH 单元得到。在该系列硼氢化合物中, 每一个顶点共享的 B_3 单元相当于平面碳氢芳香性体系中的一个 C 原子。希望该规律在研究碳氢化合物及其相应硼氢化物类似物时有一定指导作用。

同时, 碳氢化物与其相应的硼氢类似物间又存在一定的区别: 环丙烯阳离子、环丁二烯分子及环戊二烯阴离子碳氢化合物中不存在离域 σ 键, 而其相应的硼氢化物类似物中, 除存在离域 π 键外, 在周边的 B_3 三角间还存在一定数目的离域 σ 键, 使得相应的硼氢化物类似物表现出 σ 岛芳香性。

第四章 芳香性共轭双链硼烯 $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$

4.1 引言

王来生课题组^[34]利用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法, 基于对 $B_7H_2^-$ 阴离子的结构和性质的详实分析, 发现在双链结构的裸硼簇 B_7^- 两端不饱和B原子上键合端H可以得到平面的、 C_{2v} 对称性的基态结构, 该结构有4个离域 π 电子, 根据休克尔规则表现为 π 反芳香性。同时, 指出 $B_7A_2^-$ ($A=H, Au$ 和 BO)平面双链结构中存在 H/Au 和 H/BO 的相似性。我们以 $B_{16}H_n$ ^[41]和 $B_{18}H_n$ ^[42] ($n=1-6$)为研究对象进一步拓展了对缺氢硼氢化合物的研究。本论文第三章对典型的芳香性体系环丙烯正离子、环戊二烯阴离子及反芳香性环丁二烯的硼氢化物的类物进行了研究, 发现在 B_3^+ , B_4 和 B_5^- 稳定结构的外围B-B间键合以B作为桥的BH单元, 即可得到芳香性体系环丙烯正离子、反芳香性环丁二烯和芳香性环戊二烯阴离子的相应硼氢化物类似物 C_{3h} 对称性的 $B_6H_3^+$, C_{2h} 对称性的 B_8H_4 和 C_{2v} 对称性的 $B_{10}H_5^-$ 。以上研究发现, 裸硼簇通过部分氢化可以得到平面的、高稳定性的缺氢硼氢团簇结构(B_nH_m , $n>m$), 团簇结构的稳定性与该体系的几何结构和电子结构相关, 硼氢化合物和碳氢化合物间存在有趣的对应关系。

论文该部分主要开展两方面的工作: 一是对具有平面双链结构的硼氢化合物的几何结构、成键特点和热稳定性等进行分析, 旨在发现双链结构的硼氢化合物与链状不饱和碳氢化合物间的对应关系, 为研究片状和管状硼烯结构提供理论支持; 二是, 对部分硼氢化物对应的硼氧化物和硼金化合物进行研究, 进一步探究 H/BO 和 H/Au 相似性, 拓展研究硼氧化物和硼金化合物的新方法。

4.2 研究方法

异构体的搜索采用手工搭建和 GEGA(the gradient embedded genetic algorithm)程序^[104]搜索相结合的方式进行。手工搭建异构体时主要依据文献^[35,36,105-107]考虑最稳定结构一般是端H键、端Au键或端BO键结合在裸B簇的周边不饱和B上的实验事实。对所得稳定异构体的进一步结构优化和频率计算采用密度泛函的B3LYP方法^[79], 基于6-311+G(d, p)基组水平进行。平行计算采用二级微扰的MP2(FC)^[108]方法, 结果发现, 两种方法得到异构体的几何结构相同, 只是键长、键角稍有变化。对重要的能量相对较低异构体, 选择B3LYP方法所得结果, 进一步采用CCSD(T)(coupled cluster method with triple excitations)^[81]进行能量计算。计算过程中, Au原子采用19价电子 Stuttgart 赝势基组, 并引入了两个f型极化函数和一个g型极化函数

(Stuttgart_rsc_1997_ecp+2flg($\alpha(f)=0.498$, $\alpha(f)=1.464$, $\alpha(g)=1.218$))^[82], 其它原子采用 6-311+G(d,p) 基组。为进一步探索能量较低异构体的成键特征, 使用 AdNDP (adaptive natural density partitioning)^[66] 方法对其进行了详细分析。利用 electron localization function (ELF)^[109] 对团簇的芳香性进行进一步分析。利用含时密度泛函(TDDFT)方法求算中性分子的第一电子激发能和阴离子的垂直电子剥离能。所有计算均使用 Gaussian03 程序^[111]。

4.3 结果和讨论

4.3.1 共轭硼烯结构和轨道分析

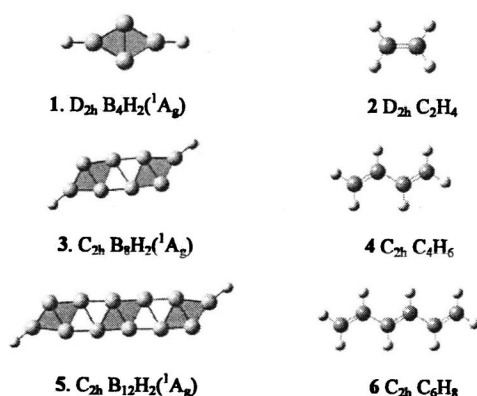


图 4.1 B3LYP/6-311+g(d,p)水平上优化得到的 D_{2h} B_4H_2 (1), C_{2h} B_8H_2 (3)和 C_{2h} $B_{12}H_2$ (5)及它们相对应的碳氢不饱和化合物。

Fig.4.1 Optimized structures of D_{2h} B_4H_2 (1), C_{2h} B_8H_2 (3), and C_{2h} $B_{12}H_2$ (5) at B3LYP/6-311+g(d,p) compared with that of ethylene D_{2h} C_2H_4 (2), 1,3-butadiene C_{2h} C_4H_6 (4), and 1,3,5-hexatriene C_{2h} B_6H_8 (6).

我们从分析 B_4H_2 , B_8H_2 和 $B_{12}H_2$ 系列中最简单的中性分子 B_4H_2 开始, 由 4.1 和 4.3 可以看出, 具有完美平面双链结构、含有一个 B_4 菱形单元、 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 是一全局极小结构, 其能量在 B3LYP/6-311+G(d,p)和 CCSD(T)/B3LYP 水平上要比其第二能量相对较低异构体分别低 0.71 和 0.57 eV。由 B_4 基态结构(D_{2h} 对称性的 B_4 菱形^[112])沿长轴方向连接两个端 H 即可得到 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1。同时, 我们发现, D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 是一个非常稳定的结构, 当额外得到一个电子时, 阴离子结构的对称性并不发生改变。非常有意思的是, D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 中的离域 $4c-2e$ π -HOMO-1(b_{3u})轨道(图 4.2)等同于文献^[35,112]中 D_{2h} 对称性的 B_4 菱形的 HOMO-1(b_{3u})轨道, 类似于人们所熟知的乙烯 D_{2h} 对称性的 C_2H_4 2 中(图 4.2)中的 $2c-2e$ π -HOMO (b_{3u})轨道。故 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 是乙烯 D_{2h} 对称性的 C_2H_4 2 的硼氢化物类似物。

研究发现, 由文献^[35]报道的 D_{3h} 对称性的 B_3^- 、 C_{3v} 对称性的 B_5^- 和 C_{2h} 对称性的 B_6 团簇分别沿长轴方向连接两个端 H, 即可得到相应硼氢团簇的基态结构: C_{2v} 对称性的 $B_3H_2^-$ **7**、 C_2 对称性的 $B_5H_2^-$ **8** 和 C_{2h} 对称性的 $B_6H_2^-$ **9**(图 4.2)。由图 4.3 给出的结果 C_{2v} 对称性的 $B_3H_2^-$ **7** 能量在 CCSD(T)/B3LYP 水平上要比其第二相对稳定结构直线型的 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B_3H_2^-(^1\Sigma_g)$ 低 0.69 eV; 具有双链结构、 C_2 对称性的 $B_5H_2^-$ **8** 能量在 B3LYP/6-311+g(d,p)和 CCSD(T)/B3LYP 水平下分别比第二稳定结构低 0.95 和 0.82 eV; 具有完美平面双链结构的 D_{2h} 对称性的 $B_6H_2^-$ **9** 能量要比第二相对能量较低异构体 C_{2v} $B_6H_2(^1A_1)$ 在 CCSD(T)/B3LYP 水平下低 0.19 eV。

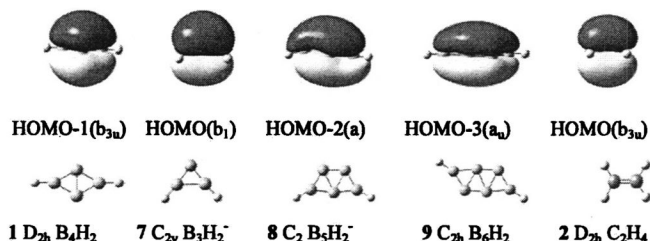


图 4.2 在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平上优化得到的得到的 D_{2h} B_4H_2 **1**, C_{2v} $B_3H_2^-$ **7**, C_2 $B_5H_2^-$ **8**, C_{2h} $B_6H_2^-$ **9** 和 D_{2h} C_2H_4 **2** 结构及它们的占据 π 轨道。

Fig.4.2 π MOs of the optimized D_{2h} B_4H_2 (**1**), C_{2v} $B_3H_2^-$ (**7**), C_2 $B_5H_2^-$ (**8**), and C_{2h} $B_6H_2^-$ (**9**) compared with that of ethylene D_{2h} C_2H_4 (**2**).

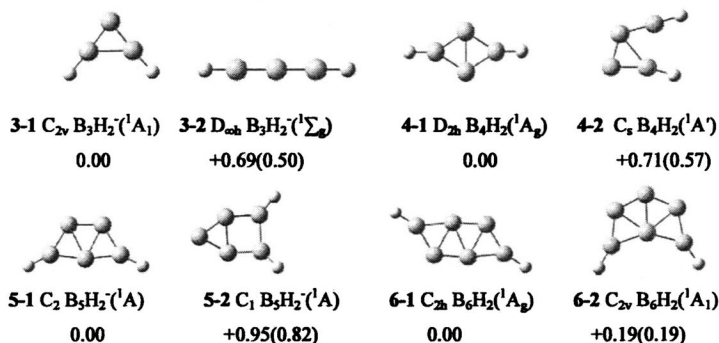


图 4.3 在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平下优化得到 $B_3H_2^-$, B_4H_2 , $B_5H_2^-$ 和 $B_6H_2^-$ 的低能量异构体, 及它们在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平下经零点能校正的数值, 括号中为 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算所得的相对能量数值

Fig.4.3 Two low-lying isomers of $B_3H_2^-$, B_4H_2 , $B_5H_2^-$, $B_6H_2^-$, with relative energies indicated in eV at B3LYP/6-311+g(d,p) and CCSD(T)/B3LYP (in parentheses).

由图 4.2 列出的 π 轨道知, 这些双链平面或准平面的 C_{2v} 对称性的 $B_3H_2^-$ **7**、 C_2 对称性的 $B_5H_2^-$ **8** 和 C_{2h} 对称性的 $B_6H_2^-$ **9** 都有一个 $nc-2e$ 离域 π 轨道, n 分别为 3,5,6。这些离

域 π 轨道类似于 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 中的离域 $4c-2e$, 尽管它们周边的 B-B 键的个数存在差异。因此, 根据 π 键情况, C_{2v} 对称性的 $B_3H_2^-$ 7, D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1, C_2 对称性的 $B_5H_2^-$ 8 和 C_{2h} 对称性的 B_6H_2 9 可以看做乙烯 D_{2h} 对称性的 C_2H_4 2 的类似物。

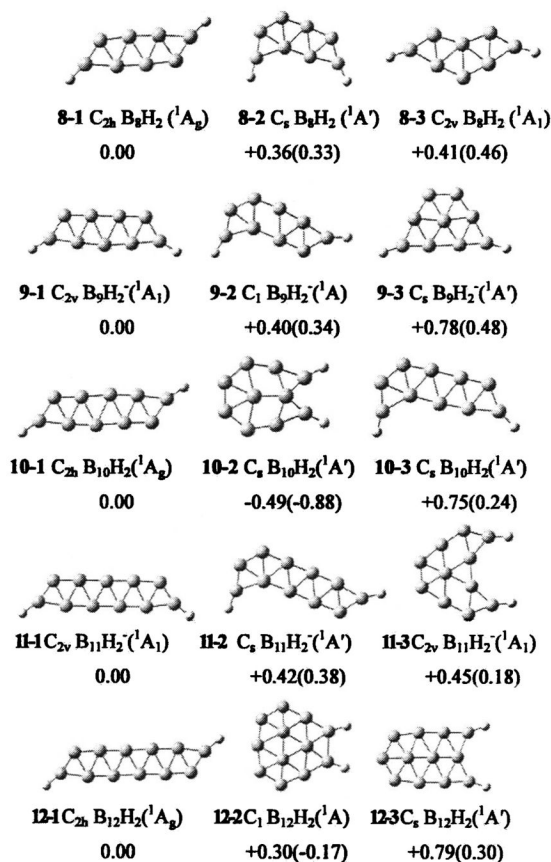


图 4.4 在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平下优化得到的 B_8H_2 , $B_9H_2^-$, $B_{10}H_2$, $B_{11}H_2^-$ 和 $B_{12}H_2$ 低能量异构体, 及它们在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平下经零点能校正的数值, 括号中为 CCSD(T)/B3LYP 水平下计算所得的相对能量数值

Fig.4.4 Three low-lying isomers of B_8H_2 , $B_9H_2^-$, $B_{10}H_2$, $B_{11}H_2^-$ and $B_{12}H_2$ with relative energies indicated in eV at B3LYP/6-311+g(d,p) and CCSD(T)/B3LYP (in parentheses).

我们要讨论的第二个双链结构的化合物是图 4.1 给出的 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 (3, 1A_g)。 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 (3, 1A_g)由两个毗邻的 B_4 菱形构成, 是全局极小结构, 其能量在 CCSD(T)/B3LYP 水平上要比其第二相对稳定结构低 0.33 eV。其几何结构与上边我们讨论过的 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 相似, 并且当额外得到一个电子时, $B_8H_2^-$ 阴离

子依然能保持双链平面结构。非常有趣的是, C_{2h} 对称性的 B_8H_2 **3** 的 HOMO(b_g)和 HOMO-4(a_u) 离域 π 分子轨道类似于 1,3-丁二烯 C_{2h} 对称性的 C_4H_6 **4** 的 HOMO(b_g)和 HOMO-1(a_u) π 分子轨道(图 4.4)。基于以上几何结构和轨道分析, C_{2h} 对称性的 B_8H_2 **3** 可以看做 1,3-丁二烯 C_{2h} 对称性的 C_4H_6 **4** 的硼氢化物类似物。更进一步分析, 图 4.1 中给出的 B_8H_2 **3** 中用绿色填涂的一个 B_4 菱形相当于 1,3-丁二烯 C_{2h} 对称性的 C_4H_6 **4** 中的一个 $C=C$ 。以此推理, 图 4.1 中给出的 B_4H_2 **1** 和 B_8H_2 **3** 中组成 B_4 菱形的两个共边三角形各提供一个 π 电子。

这样类似的 π 分子轨道也存在于双链平面结构的 C_{2v} 对称性 $B_7H_2^-$ **10**, C_2 对称性 $B_9H_2^-$ **11** 和 C_{2h} 对称性 $B_{10}H_2$ **12**(图 4.5)中。研究^[34,36]已证明, 对 C_{6v} 对称性 B_7 簇部分氢化会发生结构上的转变, 得到稳定的双链状的 C_{2v} 对称性 $B_7H_2^-$ **10**。经广泛的异构体搜索和精确的计算发现, 具有平面轮状结构的 D_{6h} 对称性 B_7 簇部分氢化后得到类似双链状的 C_{2v} 对称性 $B_7H_2^-$ **10** 的基态结构— C_{2v} 对称性 $B_9H_2^-$ **11**。双链结构 C_{2v} 对称性 $B_9H_2^-$ **11** 的能量比其它低能量异构体至少低 0.34 eV(图 4.4)。然而, 对于 $B_{10}H_2$ 团簇而言, C_{2h} 对称性 $B_{10}H_2$ **12** 并非基态结构, 其能量在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平上要比 C_s 对称性 $B_{10}H_2$ (图 4.4)高 0.49 eV。图 4.5 给出的结果表明, 双链结构的 C_{2v} 对称性 $B_7H_2^-$ **10**, C_2 对称性 $B_9H_2^-$ **11** 和 C_{2h} 对称性 $B_{10}H_2$ **12** 都有两个充满电子的离域 π 轨道, 因此, 从 π 键来看, 该系列硼烯化合物可以看做 1,3-丁二烯 C_{2h} 对称性的 C_4H_6 **4** 的类似物。

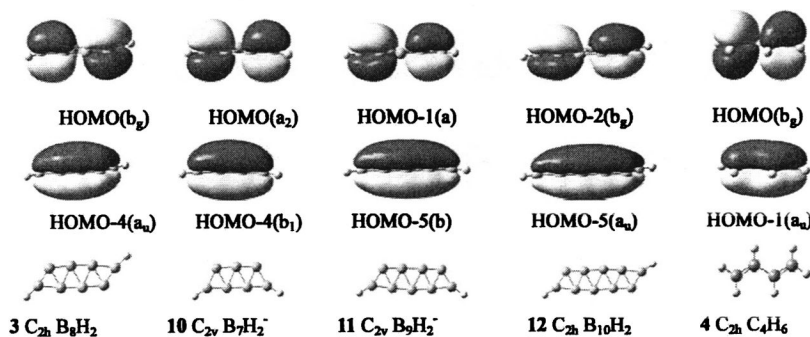


图 4.5 在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平上优化得到的得到的 $C_{2v} B_7H_2^-$, $C_{2h} B_8H_2$, $C_2 B_9H_2^-$, $C_{2h} B_{10}H_2$ **12** 和 $C_{2h} C_4H_6$ 结构及它们的占据 π 轨道。

Fig.4.5 π MOs of the optimized $D_{2h} B_8H_2$ (**3**), $C_{2v} B_7H_2^-$ (**10**), $C_2 B_9H_2^-$ (**11**), and $C_{2h} B_{10}H_2$ (**12**) compared with that of 1,3-butadiene $C_{2h} C_4H_6$ (**4**).

现在来讨论该体系中最大的团簇 $B_{12}H_2$, C_{2h} 对称性 $B_{12}H_2$ **5** 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平是能量最低结构, 其能量比其它低能量异构体至少要低 0.34 eV(图 4.4), 在更为

精确的 CCSD(T)/B3LYP 水平上,其能量要比准平面的 C_1 对称性 $B_{12}H_2$ 能量高出 0.17 eV, 这么小的能量差别, C_{2h} 对称性 $B_{12}H_2$ 5 和 C_1 对称性 $B_{12}H_2$ 可以看做热力学等能量异构体, 在将来的实验中可能同时存在。以上分析, 图 4.1 中给出的 $B_{12}H_2$ 5 中用绿色填涂的一个 B_4 菱形相当于 1,3,5-己三烯 C_{2h} 对称性的 C_6H_8 6 中的一个 $C=C$ 。故 $B_{12}H_2$ 5 是 1,3,5-己三烯 C_{2h} 对称性的 C_6H_8 6 的硼氢化物类似物。对于 $B_{11}H_2$, 具有双链结构的、 C_{2h} 对称性的 $B_{11}H_2$ 13 是最稳定的结构, 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 和 CCSD(T)/B3LYP 水平上, 其能量要比第二相对能量较低异构体分别低 0.42 和 0.38 eV(图 4.4)。因此, 对于 $B_nH_2^{0-}$ 团簇($n=3-11$), 除 $B_{10}H_2$ 外, 基态结构均是双链状的。

从分子轨道分析来看, 正如我们所期望的, C_{2h} 对称性 $B_{12}H_2$ 5 有 HOMO(a_u), HOMO-1(b_g) 和 HOMO-2(a_u) 三个离域 π 轨道, 类似于 1,3,5-己三烯 C_{2h} 对称性的 C_6H_8 6 的三个 π 轨道(HOMO(a_u), HOMO-4(b_g) 和 HOMO-6(a_u))。双链结构 C_{2v} 对称性的 $B_{11}H_2$ 13 同样有三个离域 π 轨道(HOMO(b_1), HOMO-4(a_2) 和 HOMO-6(b_1)), 与 1,3,5-己三烯相类似。因此, 从 π 键来看, C_{2h} 对称性 $B_{12}H_2$ 5 和 C_{2v} 对称性的 $B_{11}H_2$ 13 都可以看做 1,3,5-己三烯 C_{2h} 对称性的 C_6H_8 6 的类似物。当 $n \geq 13$ 时, 双链结构的 $B_nH_2^{0-}$ 都成为局域极小, 硼氢团簇倾向于以二维的平面或准平面 $B_n^{-0[95]}$ 为基础形成基态结构。

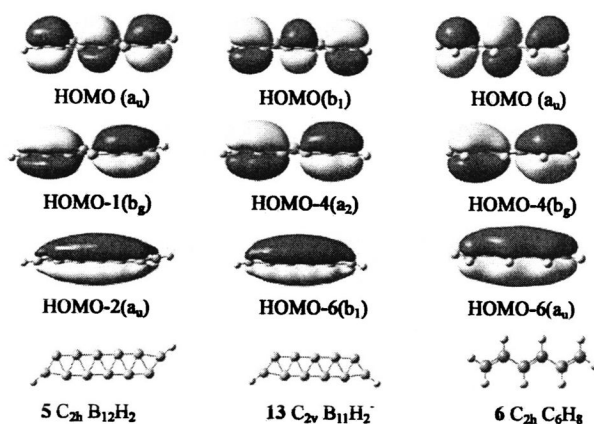







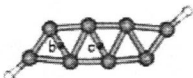




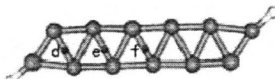




图 4.6 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平上优化得到的 C_{2v} $B_{11}H_2$, C_{2h} $B_{12}H_2$ 和 C_{2h} C_6H_8 结构及它们的占据 π 轨道。

Fig.4.6 π MOs of the optimized C_{2h} $B_{12}H_2$ (5) and C_{2v} $B_{11}H_2$ (13) compared with that of 1,3,5-hexatriene C_{2h} B_6H_8 (6).

4.3.2 AdNDP 和 ELF 分析

表4.1 $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 的 ELF和AdNDP分析结果。

Table 1 Comparison of the σ and π -bonding patterns of $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ and $C_{2h} B_{12}H_2$ at ELF and AdNDP, respectively. Note the periphery B-B and terminal B-H interactions all belong to 2c-2e σ -bonds. There exist one 4c-2e σ -bond and two 4c-2e σ -bonds at the center of $C_{2h} B_8H_2$ and $C_{2h} B_{12}H_2$, respectively. All the π -interactions in these neutrals are 4c-2e bonds. Their bifurcation values of ELF $_{\sigma}$, ELF $_{\pi}$, and their averages are also tabulated.

		σ	π	ELF $_{av}$
	ELF	 0.86	 0.99	0.93
	AdNDP			
	NICS	47.0 (a)	-21.1 (a)	
	ELF	 0.83	 0.80	0.82
	AdNDP			
	NICS	8.8 (b), -6.8 (c)	-22.9 (b), -11.6 (c)	
	ELF	 0.84	 0.62	0.73
	AdNDP			
	NICS	13.5 (d), -6.0 (e), -2.9 (f)	-25.1 (d), -11.1 (e), - 17.9 (f)	

详细的 AdNDP 和 ELF 分析有助于更深入理解该系列芳香性双链硼烯的成键特征。由表 4.1 列出了详细的计算结果可知, D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1, C_{2h} 对称性的 B_8H_2 3 和 C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ 5 的 σ 和 π 轨道与前面的正则轨道分析相一致。 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1 有两个 2c-2e B-H σ 键, 四个 B_4 菱形周边的 B-B 2c-2e σ 键, 和一个离域于整个分子平面的 4c-2e π 键; C_{2h} 对称性的 B_8H_2 3 有两个 2c-2e B-H σ 键, 八个 B_8 骨架周边的 B-B 2c-2e σ 键, 两个离域于相毗邻的 B_4 菱形的 4c-2e π 键, 和一个贯穿于两 4c-2e 离域 π 键之间的 4c-2e 离域 σ 键; C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ 5 具有相似的成键特征, 包括两个 2c-2e B-H σ 键, 十二个 B_{12} 骨架周边的 B-B 2c-2e σ 键, 三个离域于相毗邻的 B_4 菱形的 4c-2e π 键, 和两个贯穿于 4c-2e 离域 π 键之间的 4c-2e 离域 σ 键。因

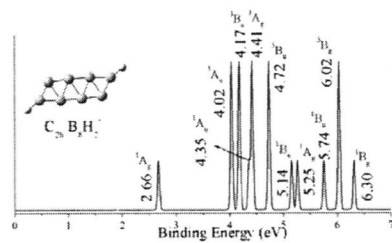
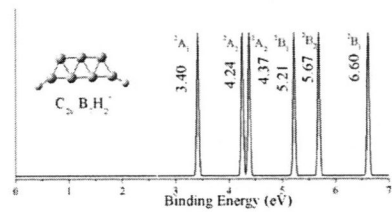
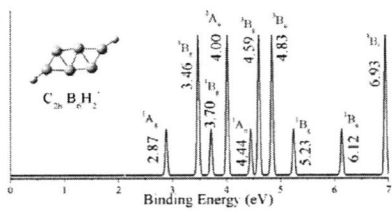
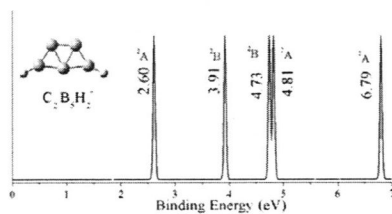
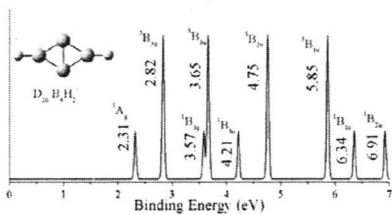
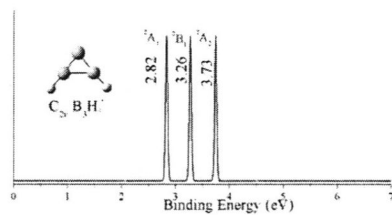
此, D_{2h} 对称性的 B_4H_2 **1**, C_{2h} 对称性的 B_8H_2 **3** 和 C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ **5** 共轭硼烯的 π 键分别类似于不饱和烯烃乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。根据上述的 AdNDP 分析结果, C_{2h} 对称性的 B_8H_2 **3** 和 C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ **5** 都具有 π 和 σ 岛芳香性。相似的 π 和 σ 岛芳香性也存在于该部分研究的其它共轭硼烯结构中。

Santos 及其合作者^[116]研究证实分子的 ELF_{ave} (the average bifurcation values)高于 0.70 时为芳香性分子。表 4.1 给出的 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 , C_{2h} 对称性的 B_8H_2 和 C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ 的 ELF_{σ} 分别为 0.86, 0.83 和 0.84, ELF_{π} 依次为 0.99, 0.80 和 0.62, 它们的 ELF_{av} 分别为 0.93, 0.82 和 0.73, 所以, 这些双链共轭硼烯均表现出芳香性, 正是岛 π 和 σ 岛芳香性和分子的芳香性给共轭硼烯结构带来额外的稳定性。由此看来, 用于分析单环有机分子的 $4n+2$ 休克尔规则不适用于解释这些共轭硼烯的芳香性和反芳香性。

更为详细的 NICS 计算也能进一步说明表 1 中 **1,3** 和 **5** 三结构的岛芳香性。NICS(0)_{zzz} 是最好的描述 π 芳香性的 NICS 指数, 该指数只考虑了 π 轨道的贡献, NICS(0)_o 主要考虑 σ 轨道的贡献^[117]。由表 1 给出的数据, **1,3** 和 **5** 三结构被 4c-2e π 键覆盖的 B_4 菱形的几何中心处(**1** 中的 **a**, **3** 中的 **b** 和 **5** 中的 **f** 点) NICS(0)_{zzz} 均有较高的负值(在 -17ppm 至 -25ppm 间), 表明在该区域存在局域环流, 显示岛 π 芳香性。非常有意思的是, 被 4c-2e σ 键覆盖的 B_4 菱形的几何中心处(**3** 中的 **c** 和 **5** 中的 **e** 点) NICS(0)_o 也为负值(在 -6ppm 至 -7ppm 间), 表明该区域存在岛 σ 芳香性。这与前面的 AdNDP 分析结果相一致。由此看来, 类似于共轭烯烃中的 π 、 σ 交替, 在双链的共轭硼烯中存在离域 π 、 σ 交替现象。

4.3.3 阴离子的电子剥离能和光电子能谱

最后, 我们来讨论 $B_nH_2^-(n=3-9,11)$ 基态结构的垂直电子剥离能, 在 B3LYP/6-311+g(d,p)水平上, 计算得到的 VDEs 数值分别为 2.82, 2.31, 2.60, 2.87, 3.40, 2.66, 3.03 和 3.80 eV, 这些阴离子的电子剥离能均在通常电子光谱实验激发波长范围(266 nm, 4.661 eV)之内^[35,36], 有可能在将来的实验 PES 谱图中表征出来。为此, 基于含时密度泛函(TDDFT)的相关计算, 利用 ORINGIN 软件对 $B_nH_2^-(n=3-9,11)$ 基态结构的 PES 谱图进行了拟合(图 4.7)。



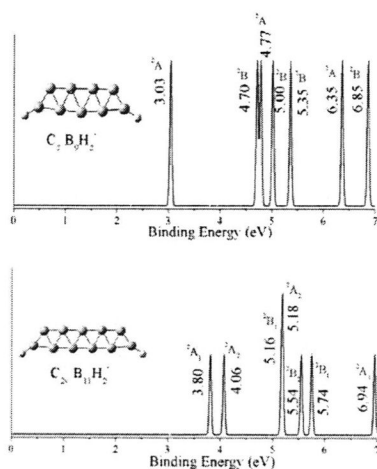


图 4.7 $B_nH_2^-$ 阴离子 ($n=3-9$ 和 11) 基态结构的模拟 PES 谱图

Fig.4.7 Simulated PES spectra of the ground state $B_nH_2^-$ anions ($n=3-9$ and 11) at TD-B3LYP with VDE values indicated.

由图中给出的 PES 谱图可知, C_{2v} 对称性的 $B_{11}H_2^-$, C_2 对称性的 $B_9H_2^-$ 和 C_{2v} 对称性的 $B_7H_2^-$ 具有较高的第一电子剥离能, 分别为 3.80, 3.03 和 3.40 eV; C_2 对称性的 $B_9H_2^-$, C_{2h} 对称性的 $B_8H_2^-$ 和 C_2 对称性的 $B_5H_2^-$ 有较大的 A-X 差值, 分别为 1.67, 1.36 和 1.31 eV。为了估计理论预测的可靠程度, 我们将模拟的 C_{2v} 对称性的 $B_7H_2^-$ 的 PES 谱图与实验得到的 C_{2v} 对称性的 $B_7Au_2^-$ 谱图进行了对比^[34], 计算得到的 C_{2v} 对称性的 $B_7H_2^-$ 阴离子的前三个垂直电子剥离能分别为 3.40, 4.24 和 4.37 eV, 与文献^[34]中表 1 列出的实验和计算数值均非常接近, 充分证明了 H/Au 相似性。PES 光谱和从头算相结合已被证明是研究气相团簇的好方法, 希望在不久的将来, 作为基态结构的 C_{2v} 对称性的 $B_3H_2^-$, C_2 对称性的 $B_5H_2^-$, C_{2v} 对称性的 $B_7H_2^-$, C_2 对称性的 $B_9H_2^-$ 和 C_{2v} 对称性的 $B_{11}H_2^-$ 能在实验室中得以表征。

为便于将来的光谱研究, 我们计算了中性分子的电离势(IP)和电子亲和能(EA), D_{2h} 对称性的 B_4H_2 1、 C_{2h} 对称性的 B_6H_2 9、 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 3 和 C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ 5 在 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上的 IP 分别为 9.42, 9.10, 9.12 和 8.52 eV, EA 分别为 2.25, 2.69, 2.31 和 2.73 eV。

4.3.4 小结

论文该部分基于从头算法, 对 $B_nH_2^-$ ($n=3,5,7,9,11$) 和 B_nH_2 ($n=4,6,8,10,12$) 的结构进行了研究, 发现芳香性的具有双链结构的 D_{2h} 对称性的 B_4H_2 、 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 和

C_{2h} 对称性的 $B_{12}H_2$ 在 DFT 水平上都是最低能量异构体, 这些双链状的硼氢化合物, 可看做共轭硼烯, 分别对应于链状碳氢不饱和烃中的乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。共轭硼烯链中的一个 B_4 菱形单元相当于不饱和碳氢链中的一个 $C=C$ 单元。详细的 AdNDP 和 ELF 分析结果进一步揭示了该类硼烯的成键特征和芳香性。根据 π 键特点, 双链状的 $B_3H_2^-$ 、 $B_5H_2^-$ 和 $B_6H_2^-$ 有一个 π -CMO, $B_7H_2^-$ 、 $B_9H_2^-$ 和 $B_{10}H_2^-$ 有两个 π -CMOs, $B_{11}H_2^-$ 有三个 π -CMOs, 分别类似于乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。该研究利于理解双环管状 B_{2n} ($n=10, 12, 16,$ 等) 簇及双链交织形成的 α -boron sheets 和 snub-boron sheets 的稳定性。

4.3.5 $B_8A_2^{-0}$ 和 $B_9A_2^{-0}$ ($A=Au$ 和 BO) 结构及性质研究

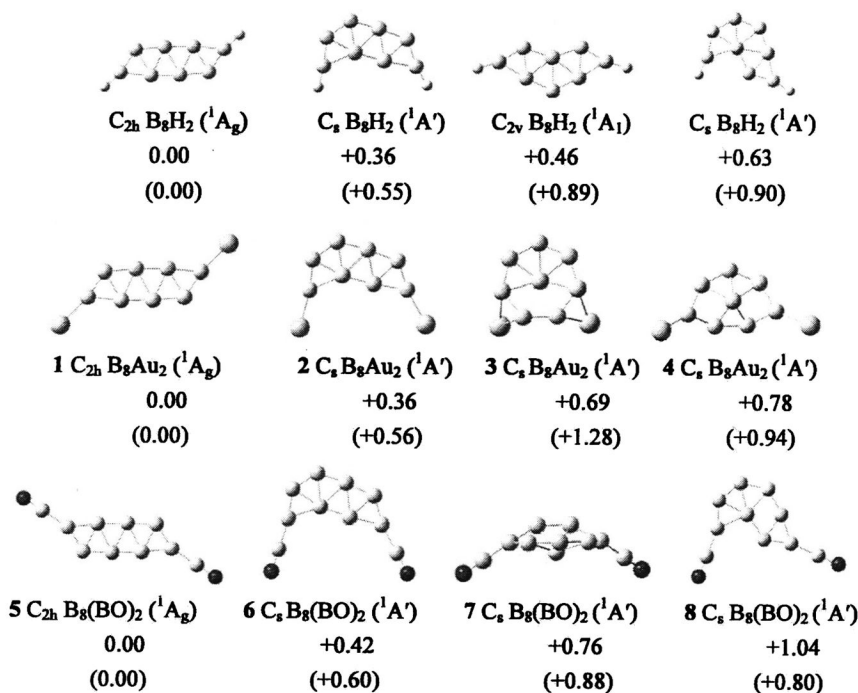
本论文前一部分关于 $B_nH_2^{0-}$ ($n=3-12$) 的研究发现, 在条状裸 B_n 团簇的不饱和 B 上键合两个端 H 可以得到芳香性平面双链共轭结构。王来生教授课题组^[34,35]利用理论计算和光电子能谱(PES)相结合的方法, 验证了 $B_7A_2^-$ ($A=H,Au$ 和 BO) 平面双链结构中, H/Au 和 H/BO 的相似性。在 $B_nH_2^{0-}$ ($n=3-12$) 系列簇合物中这种相似性是否依然存在? 接下来选择 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ ($A=Au$ 和 BO) 簇合物, 对其结构和成键特征进行分析, 与相应硼氢化物进行对比, 探究 H/Au 及 H/BO 相似性。基于上述研究, 拓展研究硼金、硼氧化物几何结构和电子特征的思路。

图 4.8 为 $B_8Au_2^{-0}$ 及 $B_8(BO)_2^{-0}$ 的能量相对较低异构体及相对能量差值; 图 4.9 及图 4.10 为 B_8A_2 ($A=Au$ 和 BO) 基态结构的占据 π 轨道及阴离子的 PES 模拟谱图。团簇的能隙反映了电子从占据轨道跃迁到空轨道的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力, 能隙较高的团簇化学性质不活泼。 $C_{2h} B_8H_2$ 、 $C_{2h} B_8Au_2$ 和 $B_8(BO)_2$ 的最高占据轨道与最低空轨道间的能量差(ΔE_{gap})、电子亲和能(EAs)、垂直电离势(VIP)及第一电子激发能(E_{ex})见表 4.2, 在 B3LYP 水平下计算所得的 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 阴离子基态结构的 ADEs(eV)和 VDEs(eV)值在表 4.3 中给出。

鉴于 B_9A_2 ($A=H,Au$ 和 BO) 中性分子皆为开壳层, 为了简化分析过程, 我们首先考虑其相应的阴离子 $B_9A_2^-$ 。 $B_9A_2^{0-}$ ($A=H,Au$ 和 BO) 的基态结构和能量相对较低的异构体在图 4.11 中给出, 图 4.12 列出了相应稳定结构的具有代表性的分子轨道。模拟得到的阴离子基态结构的 PES 谱图见图 4.13。 C_{2v} 对称性的 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的最高占据轨道与最低占据轨道间的能量差(ΔE_{gap})、绝热电子剥离能(ADEs)和垂直电子剥离能(VDEs)均列在表 4.4 中。表 4.5 是在 B3LYP 水平下计算所得的 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 阴离子基态结构的 ADEs(eV)和 VDEs(eV)值。

4.3.5.1 $B_8Au_2^{0/-}$ 和 $B_8(BO)_2^{0/-}$ 4.3.5.1.1 $B_8Au_2^{0/-}$ 和 $B_8(BO)_2^{0/-}$ 的几何结构和稳定性

经过广泛的异构体搜索和相关计算, 图 4.8 分别给出了 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 的四个最低能量异构体, 为便于进行直观比较, B_8H_2 的 4 个低能量异构体也一并列出。由图 4.8 可以看出, 类似于 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 基态结构, C_{2h} 对称性的 B_8Au_2 1 为基态结构, 其能量要比第二、第三和第四低能量异构体在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上分别低 0.36、0.69 和 0.78 eV。同时, 我们注意到, 该 B_8 双链结构在阴离子中依然保持的很好, 其能量在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平上, 至少比其它异构体低 0.56 eV。对于 $B_8(BO)_2$ 簇, $B_8(BO)_2$ 的基态结构是具有 C_{2h} 对称性的、 1A_g 态的结构 5, 其能量在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平下要比结构 6, 7 和 8 分别低 0.42, 0.76 和 1.04 eV。对于阴离子簇, 与上边我们讨论过的 B_8H_2 和 B_8Au_2 类似, B_8 双链结构在阴离子中依然保持的很好, C_{2h} 对称性的、 2B_u 态的结构是 $B_8(BO)_2$ 的基态结构, 其能量要比第二、第三和第四低能量异构体分别低 0.60, 0.88 和 0.80 eV。对比图 4.8 给出的低能量异构体会发现, 对于 B_8H_2 、 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 簇来说, 前两个低能量异构体的几何结构是相似的。该结果进一步说明了 H/Au/BO 的相似性。

图 4.8 用 B3LYP 方法优化得到的 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 的低能量异构体(a) B_8Au_2 , (b) $B_8(BO)_2$ 。异构

体按能量由低到高排列, 相对能量数值($\Delta E/eV$)按对应基态结构能量计算, 括弧中标出的是对应阴离子的相对能量。

Fig. 4.8 The optimized low-lying isomers of B_8H_2 , B_8Au_2 and $B_8(BO)_2$ in the increasing energy order, with the relative energy to the corresponding ground state structure at B3LYP/B,O and H/6-311+G(d,p)/Au/stuttgart level. Relative energies ($\Delta E/eV$) of anions are shown in square brackets.

表 4.2 $C_{2h} B_8H_2$ 、 $C_{2h} B_8Au_2$ 和 $B_8(BO)_2$ 的最高占据轨道与最低空轨道间的能量差(ΔE_{gap})、电子亲和能(EAs)、垂直电离势(VIP)及第一电子激发能(E_{ex})。

Table 4.2 Calculated HOMO-LUMO energy gaps (ΔE_{gap}), electron affinities (EAs), vertical ionization potentials (VIP) and the first excitation energies (E_{ex}) of $C_{2h} B_8H_2$, $C_{2h} B_8Au_2$ and $B_8(BO)_2$ neutrals at B3LYP level.

	$\Delta E_{gap}(eV)$	EAs (eV)	$E_{ex}(eV)$	VIPs (eV)
B_8H_2 ($C_{2h} \ ^1A_g$)	3.15	2.31	1.70	9.12
B_8Au_2 ($C_{2h} \ ^1A_g$)	2.92	2.68	1.86	8.43
$B_8(BO)_2$ ($C_{2h} \ ^1A_g$)	3.11	3.54	1.68	9.88

综合上述研究, $B_8H_2^{0-}$ 、 $B_8Au_2^{0-}$ 和 $B_8(BO)_2^{0-}$ 的基态结构相似, 相当于在双链结构 B_8 裸硼团簇两端不饱和 B 上分别键合上两个端 H、端 Au 和端 BO, 进一步说明 $B_8A_2^{0-}$ 簇合物中, 存在 H/Au 相似性及 H/BO 相似性。从而, 为我们提供了从研究相对简单、计算量小的硼氢化物入手研究硼金及硼氧团簇的新思路。表 4.1 给出了它们中性基态结构的最高占据轨道与最低空轨道间的能量差(ΔE_{gap})、电子亲和能(EAs)和垂直电离势(VIP), B_8H_2 、 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 的 ΔE_{gap} 分别为 3.15、2.92 和 3.11 eV, 说明相应中性分子是稳定的, 同时, 它们的稳定性还表现在较大的电子亲和能(分别为 2.31、2.68 和 3.54 eV)及较高的垂直电离势(分别为 9.12、8.43 和 9.88 eV)。所以 B_8H_2 、 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 的基态结构是稳定的, 既不易失去电子, 也不容易得到电子, 但相比较而言, 较易得到电子, 这与 B 的缺电子性相一致。希望在将来的实验研究中 $B_8A_2^{0-}$ (A=H,Au 和 BO)簇合物会被合成出来。

4.3.5.1.2 B_8A_2 (A=Au 和 BO)的轨道分析

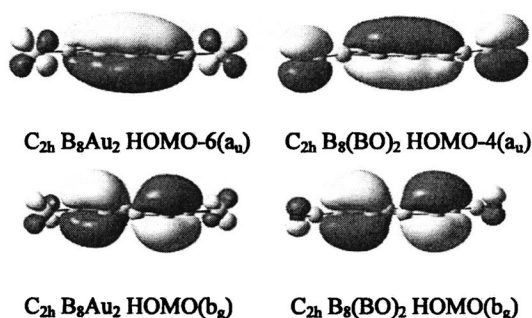


图 4.9 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 的离域占据 π 分子轨道。

Fig.4.9 The localized occupied π molecular orbitals of B_8Au_2 and $B_8(BO)_2$.

为进一步研究 C_{2h} 对称性 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 基态结构的成键特征, 我们对其分子轨道进行了分析, 图 4.9 给出了 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 基态结构的占据 π 分子轨道。对比 C_{2h} 对称性 B_8H_2 的 π 分子轨道与图 4.9 给出的 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 基态结构的 π 分子轨道可以进一步发现 H/Au 相似性和 H/BO 相似性。端 H、Au 及 BO 没有改变 B_8 骨架的离域 π 键分布。在 B_8Au_2 基态结构中, HOMO(b_g)和 HOMO-6(a_u)是两个排满电子的离域 π 轨道分别对应于 C_{2h} 对称性 B_8H_2 的 HOMO(b_g)和 HOMO-4(a_u)轨道, 对于 $B_8(BO)_2$ 基态结构来说, HOMO(b_g)和 HOMO-4(a_u)两个容满 π 电子的离域 π 轨道与 B_8H_2 的 HOMO(b_g)和 HOMO-4(a_u)离域 π 轨道相对应, 正是离域 π 键的存在, 使得 C_{2h} 对称性的 B_8H_2 , B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 具有较高的稳定性。

4.3.5.1.3 $B_8A_2^-$ (A= Au 和 BO)的电子剥离能和光电子能谱

基于含时密度泛函理论(TDDFT)计算, 研究阴离子的单电子剥离能可用来预测阴离子的光电子能谱(PES)。由阴离子基态结构激发单电子后到中性稳定结构所需要的能量为电子绝热剥离能(ADE), 而保持阴离子结构构型不变的前提下垂直激发单电子所需的能量称为电子的垂直剥离能(VDE)。表 4.3 给出了采用 B3LYP 方法得到的 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 基态阴离子的单电子剥离能。由表中数据可以发现, 采用 B3LYP 方法得到的 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 的绝热电子剥离能(ADEs)和垂直电子剥离能(VDEs)均在 2.69eV~3.61eV 范围内。显然, 这些阴离子的电子剥离能均在通常电子光谱实验激发波长范围(266 nm, 4.661 eV)之内^[90,91], 有可能在实验中通过 PES 谱图表征出来。为此, 基于含时密度泛函(TDDFT)的相关计算, 利用 ORINGIN 软件对 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 的 PES 谱图进行了拟合(图 4.3)。

表 4.3 在 B3LYP 水平下计算所得的 $B_8H_2^-$, $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 阴离子基态结构的 ADEs(eV)和 VDEs(eV) 值。

Table 4.3 Calculated ADEs/eV and VDEs/eV of the ground states of $B_8H_2^-$, $B_8Au_2^-$ and $B_8(BO)_2^-$ at B3LYP levels

	$B_8H_2^-$ ($C_{2h}^2B_u$)	$B_8Au_2^-$ ($C_{2h}^2B_u$)	$B_8(BO)_2^-$ ($C_{2h}^2B_u$)
ADE/eV	2.49	2.69	3.47
VDE/eV	2.66	2.86	3.61

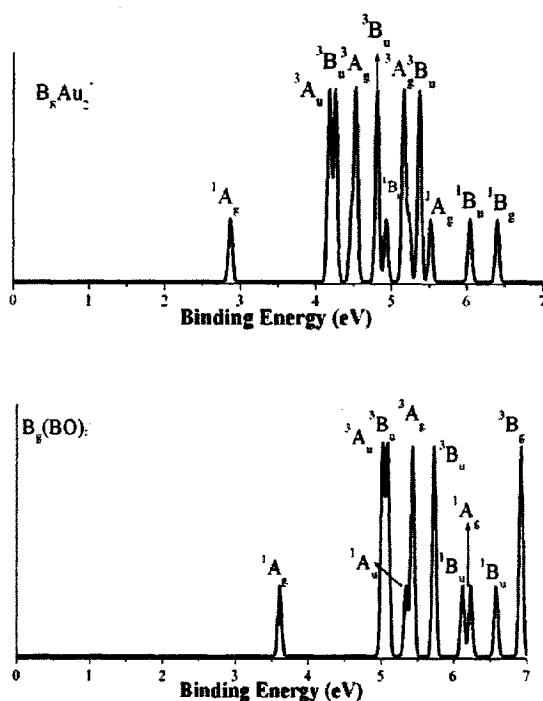


图 4.10 拟合的基态结构的 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 阴离子的 PES 谱图。

Fig. 4.10 Simulated PES spectra of $B_8Au_2^-$ and $B_8(BO)_2^-$ by using TD-DFT.

对比图 4.3 给出的基态阴离子 $B_8Au_2^-$ 和 $B_8(BO)_2^-$ 的 PES 谱图与前面讨论过的 $B_8H_2^-$ 基态阴离子的 PES 谱图, 可以发现, 三者的 PES 谱图存在相似性, 分别在 2.66 eV、2.86 eV 和 3.61 eV 处都有一强的吸收带, 对应结构的电子态皆为 1A_g ; 接下来均有两个靠得很近的肩峰, 对应结构的电子态分别为 3A_u 和 3B_u ; X-A 能带差分别为 1.36 eV、1.36 eV 和 1.76 eV, 分别接近于 B_8H_2 、 B_8Au_2 和 $B_8(BO)_2$ 中性分子的第一电子激发能。特别是, 基态阴离子 $B_8Au_2^-$ 与 $B_8H_2^-$ 基态阴离子的 PES 谱图的前三个峰数值相近, 该现象也存在于基态阴离子 $B_7Au_2^-$ 与 $B_7H_2^-$ 基态阴离子的 PES 谱图中, 进

一步说明 H/Au 的相似性。

4.3.5.1.4 小结

论文该部分探讨了 $B_8Au_2^{-0}$ 和 $B_8(BO)_2^{-0}$ 的几何结构和轨道特征, 与 $B_8H_2^{-0}$ 几何结构和轨道特征进行对比, 表明在双链结构的裸 B_8 团簇两端不饱和 B 上键合端 H、端 Au 或端 BO 基, 均可以得到平面的基态稳定结构; Au/H 相似性在硼氢簇合物中可能是一普遍现象, 有可能存在于更多的含 Au 簇合物中; 在硼氧簇合物 $B_8(BO)_2^{-0}$ 中依然存在 H/BO 相似性, BO 的确可以作为一个稳定的结构单元存在于富硼的硼氧化物中; 基态阴离子的 PES 模拟谱图存在相似性。Au/H 相似性和 H/BO 相似性不但拓展了我们对含 Au 簇合物及硼氧化物的认识, 同时, 给我们提供了以计算量相对较少的硼氢化合物作为媒介研究硼金簇合物及硼氧化物的方法。

4.3.5.2 $B_9A_2^{0-}$ (A= Au 和 BO)

4.3.5.2.1 $B_9A_2^{0-}$ (A= Au 和 BO) 的结构和稳定性

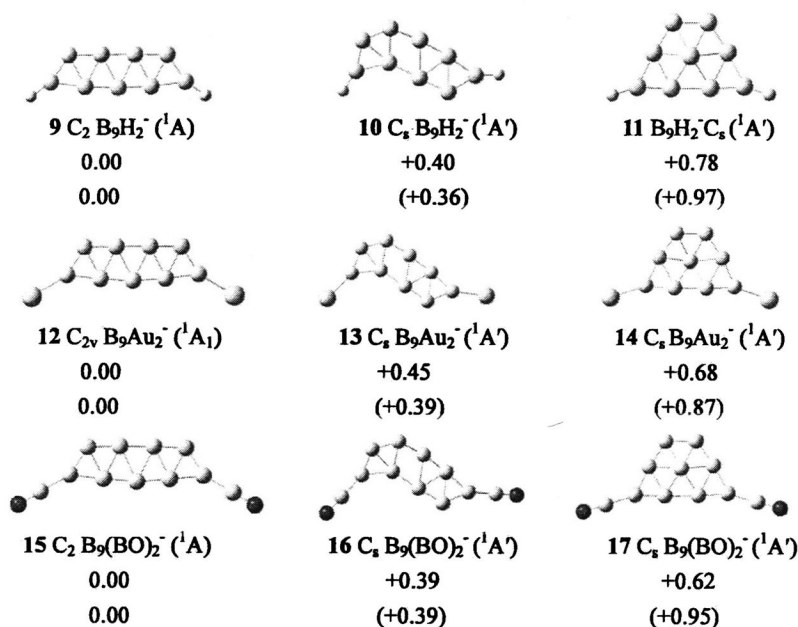


图 4.11 用 B3LYP 方法优化得到的 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的低能量异构体, 异构体按能量由低到高排列, 相对能量数值 ($\Delta E/eV$) 按相对应基态结构能量计算, 括弧中标出的是对应中性分子的相对能量。

Fig.4.11 The optimized low-lying isomers of $B_9H_2^-$, $B_9Au_2^-$ and $B_9(BO)_2^-$ in the increasing energy order, with the relative energy to the corresponding ground state structure at B3LYP/B₃O and H/6-311+g(d,p)/Au/stuttgart level. Relative energies ($\Delta E/eV$) of neutrals are shown in square brackets.

前面已证明双链结构 C_2 对称性的、 1A 态的 $B_9H_2^-$ 是全局极小结构, 该结构相当于在双链状裸 B_9 簇的两个端 B 处键合了两个端 H, 该结果进一步证明硼氢团簇中, 端 H 可以使双链状裸 B 簇平面化, 从而形成稳定的、具有平面结构的硼氢化合物。为了便于与 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的结构进行对比, $B_9H_2^-$ 的 3 个最低能量异构体在图 4.11 中一并列出。对比图 4.11 给出的低能量异构体, 发现 $B_9A_2^-$ ($A=H, BO, Au$) 的前三个低能量异构体结构存在一致性: 第一个能量最低异构体为双链状结构、第二能量较低异构体为稍微变形的双链结构、具有 C_s 对称性, 第三个呈接近等腰梯形的三链结构。对于其相对应的中性分子结构来说, 多数对称性相一致, 只是键长、键角稍有改变。需要指出的是, B_9H_2 和 $B_9(BO)_2$ 中性分子的基态结构为 C_{2v} 对称性, 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下, 能量至少比其它能量较低异构体分别低 0.36 和 0.39 eV。 C_{2v} 对称性的、 1A_1 态的结构 12 是 $B_9Au_2^-$ 的最低能量异构体, 其能量比第二和第三能量相对较低异构体分别低 0.45 和 0.68 eV; 作为 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构的 15 具有 C_2 对称性、 1A 态, 其能量比第二和第三能量相对较低异构体分别低 0.39 和 0.62 eV。

基于以上分析可知, $B_9H_2^{0-}$ 、 $B_9Au_2^{0-}$ 和 $B_9(BO)_2^{0-}$ 的基态结构相似, 均相当于在双链状 B_9 裸硼团簇两端不饱和 B 上分别键合上两个端 H、端 Au 和端 BO。该结果表明, 一方面, 通过裸硼团簇加氢可以得到稳定的、双链、平面结构的 $B_9H_2^{0-}$ 簇合物, 同时, 从它们的几何结构上看, 在 $B_9A_2^{0-}$ 簇合物中, H/Au 相似性和 H/BO 相似性依然存在。

4.3.5.2.2 $B_9A_2^-$ ($A=H, Au$ 和 BO) 的轨道分析

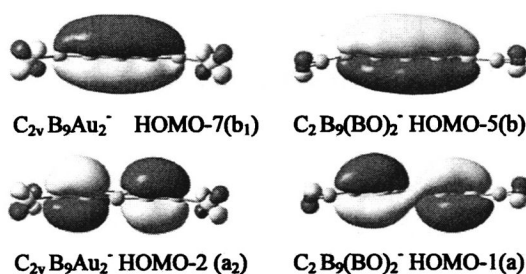


图 4.12 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的 π 分子轨道。

Fig.4.12 π orbitals of $B_9H_2^-$, $B_9Au_2^-$ and $B_9(BO)_2^-$.

图 4.12 给出了 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构的占据 π 分子轨道。本章前一部分研究已证明, $B_9H_2^-$ 基态结构的 HOMO-1(a) 和 HOMO-5(b) 是两个离域 π 轨道, 图 4.12 所反应的 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构的离域 π 轨道情况同 $B_9H_2^-$ 相似, 在 $B_9Au_2^-$ 基态

结构中, HOMO-2(a_2)和 HOMO-7(b_1)是两个离域 π 轨道, 分别对应于 $B_9H_2^-$ 基态结构的 HOMO-1(a)和 HOMO-5(b); 对于 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构来说, HOMO-1(a)和 HOMO-5(b)是两个与 $B_9H_2^-$ 基态结构的 HOMO-1(a)和 HOMO-5(b)相对应的离域 π 轨道。 $B_9Au_2^-$ 基态结构和 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构均有 4 个 π 电子。同时, 对于 $B_9H_2^-$, $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构来说, 最高占据轨道都不是 π 轨道, 所以, 中性分子具有和其相对应的阴离子相同的 π 轨道占据。

4.3.5.2.3 $B_9A_2^-$ ($A=H,Au$ 和 BO)的电子剥离能和光电子能谱

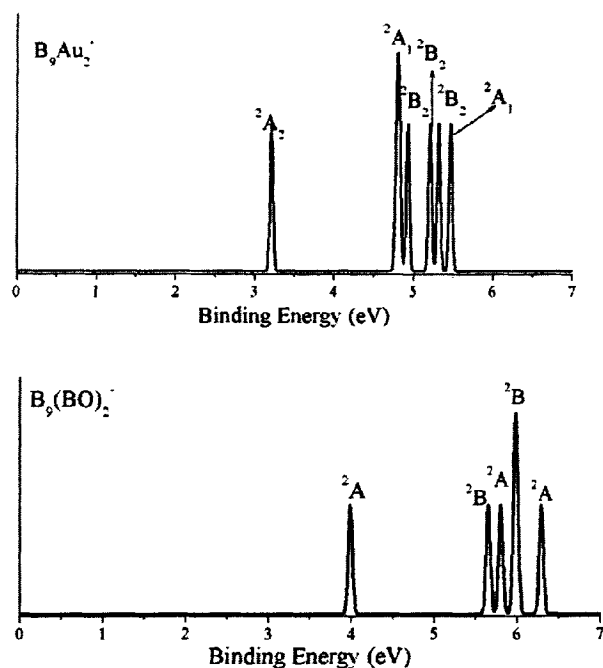
表 4.4 $C_2 B_9H_2^-$ 、 $C_{2v} B_9Au_2^-$ 和 $C_2 B_9(BO)_2^-$ 的最高占据轨道与最低空轨道间的能量差(ΔE_{gap})、绝热电子剥离能(ADEs)和垂直电子剥离能(VDEs)。

Table 4.4 Calculated HOMO-LUMO energy gaps (ΔE_{gap}), ADEs and VDEs of $C_2 B_9H_2^-$, $C_{2v} B_9Au_2^-$ and $C_2 B_9(BO)_2^-$ anions at B3LYP level.

isomers	$\Delta E_{gap}(\text{eV})$	ADEs (eV)	VDEs (eV)
$B_9H_2^-$ ($C_2 \ ^1A$)	1.78	2.92	3.03
$B_9Au_2^-$ ($C_{2v} \ ^1A_1$)	1.79	3.11	3.21
$B_9(BO)_2^-$ ($C_2 \ ^1A$)	1.56	3.86	3.98

表 4.4 给出了采用 B3LYP 方法得到的 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 基态阴离子的单电子剥离能。由表中数据可以发现, 采用 B3LYP 方法得到的 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的绝热电子剥离能(ADEs)和垂直电子剥离能(VDEs)均在 2.92 eV~3.98 eV 范围内。这些阴离子的电子剥离能均在通常电子光谱实验激发波长范围(266 nm, 4.661 eV)之内^[90,91], 有可能在实验中通过 PES 谱图表征出来。为此, 基于含时密度泛函(TDDFT)的相关计算, 利用 ORIGIN 软件对 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 基态结构的 PES 谱图进行了拟合(图 4.13)。

对比图 4.13 给出的 PES 谱图, $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的 PES 谱图、特别是前三个峰有很多相似之处: 分别在 3.03 eV、3.21 eV 和 3.98 eV 处都有一强的 X 带; X-A 间都有一较大的能带差分别为 1.68 eV、1.58 eV 和 1.74 eV, 分别对应于 $B_9H_2^-$ 、 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 的中性分子的第一电子激发能; 基态阴离子 $B_9Au_2^-$ 与 $B_9H_2^-$ 基态阴离子的 PES 谱图的前三个峰数值相近。这与前面分析过的 $B_7A_2^-$ ($A=H,Au$ 和 BO)及 $B_8A_2^-$ ($A=H,Au$ 和 BO)相似。

图 4.13 拟合的基态结构的 $B_9Au_2^-$ 和 $B_9(BO)_2^-$ 阴离子的 PES 谱图。Figure 4.13 Simulated PES spectra of $B_9Au_2^-$ and $B_9(BO)_2^-$ by using TD-DFT.

4.3.5.2.4 小结

基于密度泛函理论分别探讨了 $B_9A_2^{-0}$ ($A = Au$ 和 BO) 的几何结构和轨道特征，并与 $B_9H_2^{-0}$ 的能量较低异构体进行了对比分析。结果表明在双链状裸 B_9 团簇的不饱和 B 上键合端 H、端 Au 或端 BO 基，均可以得到平面构型的稳定基态结构；基态阴离子的 PES 模拟谱图存在相似性。故 Au/H 相似性 H/BO 相似性在 $B_9A_2^{-0}$ ($A = H, Au$ 和 BO) 系列团簇中依然存在。

4.4 结论

论文该部分基于从头算法，对 $B_nH_2^{-0}$ ($n=3,5,7,9,11$) 和 B_nH_2 ($n=4,6,8,10,12$) 的结构进行了研究，发现芳香性的具有双链结构的 $D_{2h} B_4H_2$ 、 $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 都是低能量异构体，这些平面双链的硼氢化合物，可看做共轭硼烯，分别对应于链状碳氢不饱和烃中的乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。共轭硼烯链中的一个 B_4 菱形单元相当于不饱和碳氢链中的一个 $C=C$ 单元。详细的 AdNDP 和 ELF 分析结果进一步揭示了该类硼烯的成键特征和芳香性。根据 π 键特点，双链状的 $B_3H_2^-$ 、 $B_5H_2^-$ 和 B_6H_2 有一个 π -CMO， $B_7H_2^-$ 、 $B_9H_2^-$ 和 $B_{10}H_2$ 有两个 π -CMOs， $B_{11}H_2^-$ 有三个 π -CMOs，分别类似

于乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。该研究利于理解双环管状 B_{2n} ($n=10, 12, 16$ 等) 簇及双链相互交织形成的 α -boron sheets 的稳定性。对 $B_nA_2^{-/0}$ ($n=8,9;A=H,Au$ 和 BO) 的结构及性质的研究表明: $B_nA_2^{-/0}$ ($n=8,9;A=H,Au$ 和 BO) 系列簇合物具有结构相近的双链状平面基态结构; Au/H 相似性和 H/BO 相似性在 $B_nA_2^{-/0}$ ($n=8,9;A=H,Au$ 和 BO) 系列双链结构簇合物中依然存在, 有可能存在于更多的硼金及硼氧簇合物中; BO 可以作为一个稳定的结构单元存在于富硼的硼氧化合物中; 它们相对应阴离子基态结构的 PES 谱图存在相似性。故该计算结果对硼氧化合物或硼金化合物的结构及成键特征的研究具有较强的指导作用。同时, 给我们提供了以计算量相对较少的硼氢化合物作为媒介研究硼金簇合物及硼氧化物的新思路。

第五章 以 η^2 -BO 或 η^2 -BS 为桥基的 $B_2A_6^{0-}$ (A= BO 和 BS) 团簇

5.1 引言

自 1912 年, Stock^[61] 合成出了以 B_2H_6 为代表的一系列硼烷以来, 硼烷作为缺电子分子, 以其特殊的共价键形式引起诸多化学工作者的研究兴趣。1921 年, Diltney^[23] 在悉心分析了乙硼烷结构的基础上, 提出桥氢的概念, 继而, 桥氢结构先后在实验室中被红外(IR)光谱^[24]、电子衍射^[25]及 X-射线衍射^[26]证实, 后来, Lipscomb 与其合作者^[27]提出了三中心两电子(3c-2e)键的概念, 指出乙硼烷分子中的两个 3c-2e 键给分子带来额外的稳定性。3c-2e 键的提出是分子轨道理论研究史上一个新的里程碑, Lipscomb 因此获得了诺贝尔化学奖, 从此硼化学的大门被打开。直到今日, 乙硼烷 B_2H_6 仍然是人们研究 3c-2e 键的典范。

近来, 基于 BO 与 H 的等瓣相似性, 系列新的 $B_m(BO)_n$ 簇合物, 如直线型的具有 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B(BO)_2^{0-}$ 和三角型结构的 D_{3h} 对称性的 $B(BO)_3^{0-}$ ^[44], 直线型的具有 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B_2(BO)_2^{0-/2}$ ^[45] 及具有完美四面体结构的 T_d 对称性的 $B(BO)_4^{0-}$ ^[46] 得以研究和表征。这些小的硼氧化合物的富氧团簇中 BO 单元以单键的形式与 B_n ($n=1,2$) 中心通过 σ 键结合在一起, 其结构分别与相应的硼烷(BH_2 , BH_3 , B_2H_2 和 BH_4^-) 类似。王来生教授课题组采用理论和实验相结合的方法对 Au_nBO^- ($n=1-3$)^[47], OBCCBO 和 OBCCO^[48] 及 C_nBO ($n=2,4$)^[49,50] 体系进行了研究, 证明在硼的多元簇合物中, Au/H 相似性依然存在。对 B_xO_y ($0 \leq y \leq 3$; $x+y \leq 10$) 小簇的研究^[52] 进一步证明 BO 单元在小的硼氧团簇的低能量异构体中起着重要的作用。我们课题组基于密度泛函(DFT)理论对 BO 代类乙烷结构 $HC_2H_{4-m}(BO)_m$ ($m=1-4$) 及 BO 代类乙炔结构 $C_2H_{2-m}(BO)_m$ ($m=1,2$)^[53] 的研究进一步拓宽了 BO 作为结构单元的化合物范围。论文第四章对 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ (A=H, BO 和 Au) 的研究进一步证明了在双链的基态结构中 H/BO 的相似性。不难发现, 在以上我们提到的簇合物中, BO 单体均通过端配的形式以 σ 键单键与硼簇进行键合。既然 BO 与 H 具有相似性, BO 单体可否象 H 原子那样作为桥基呢? 其作为桥基时, 簇合物的结构、成键特征和性质又如何?

基于上述分析, 论文该部分主要内容为: 以 D_{2h} 对称性的乙硼烷 B_2H_6 经典双桥结构作为模型, 探讨 BO 单体作为桥基的可能性, 及 BO 作为桥基时键的组成; 同时基于 BS 和 BO 是等电子体, 进一步拓展 BS 单元作为桥的研究。希望通过该部分的研究, 丰富 BO 单元的成键特征, 拓宽研究硼氧化物结构和性质的思路和方法。

5.2 研究方法

该部分的研究主要以 D_{2h} 对称性乙硼烷 B_2H_6 的经典双桥结构作为模型, 基于 H/BO 等瓣相似性、BS 和 BO 是等电子体, 分别以 BO、BS 替代乙硼烷 B_2H_6 中的 H 原子, 然后, 对所得结构分别用 B3LYP^[79]和 BP86^[118] 方法进行结构优化、频率分析和分子轨道分析。计算过程中, 采用 6-311+G(d,p)基组。为进一步研究分别以 BO 和 BS 为桥的 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 的成键特征, 用 AdNDP^[66] 程序进行分析。用含时密度泛函(TDDFT)对中性分子的最稳定结构进行激发态计算, 利用 ORIGIN 程序模拟紫外-可见光电子能谱(UV-vis)。表 5.1 给出了选择不同方法进行计算得到的 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^{0-}$ 和 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6^{0-}$ 的总能量数值、零点能及最低振动频率值。计算得到的最高占据轨道能量(E_{HOMO}/eV)、最高占据轨道和最低空轨道间的能量差($\Delta E_{HOMO/LUMO}/eV$)、及相应结构的垂直电离势(IP_v/eV)或垂直电子剥离能(VDEs/eV)均列在表 5.2 中; 图 5.1 给出了 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 的优化结构, 在相同条件下得到的 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 结构也一并列出, 以便于进行比较; 优化结构的典型分子轨道的 AdNDP 分析结果在图 5.3 中列出; 图 5.4 和图 5.5 分别为 D_{2h} 对称性 B_2H_6 , $B_2(BO)_6$ 和 D_{2h} $B_2(BS)_6$ 的红外模拟谱图和紫外-可见模拟谱图。

5.3 结果与讨论

5.3.1 结构特征

5.3.1.1 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BO)_6^-$

由表 5.1 列出的数值和图 5.1 可知, 与 D_{2h} 对称性 B_2H_6 经典的双氢桥结构相似, D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 是一真正极小, 缺电子体系的 $B_2(BO)_6$ (图 5.1 中的结构 2) 是具有完美 D_{2h} 对称性的结构, 其中两中心 B 间的 B-B 键长为 1.81 Å, 该数值要比在相同条件下 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 1 中的 B-B 键键长 ($r_{B-B}=1.76$ Å) 稍长, 这与 B 的原子半径比 H 大有关。结构 2 最突出的特征是该结构中包含两个作为桥的 BO 单元, 两中心 B 与桥 BO 中的 B 原子接近呈正三角形(B3LYP/6-311+g(d,p)水平下键角为 61.0° , 接近 60.0°)。该结构中, 中心 B 原子与桥硼间的键长 $B-B_6$ 为 1.79 Å, 要比中心硼与端基硼键的键长 1.67 Å 长 0.12 Å。同时, 结构 2 中的 $B=O$ 键长 $r_{B=O}=1.20$ Å 与文献^[119]报道的 $B=O$ 自由基键长 $r_{B=O}=1.20$ Å 相等, 与 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B(BO)_2^{0-}$ 和 D_{3h} 对称性的 $B(BO)_3^{0-}$ ^[44] 及 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B_2(BO)_2^{0-/2-}$ ^[45] 和 T_d 对称性的 $B(BO)_4$ ^[46] 中报道的 $B=O$ 键长 $r_{B=O}=1.20\sim 1.24$ Å 接近, 该

结果表明在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 中, $B=O$ 结构单元完好存在。

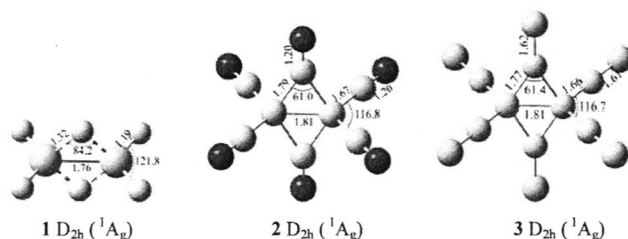
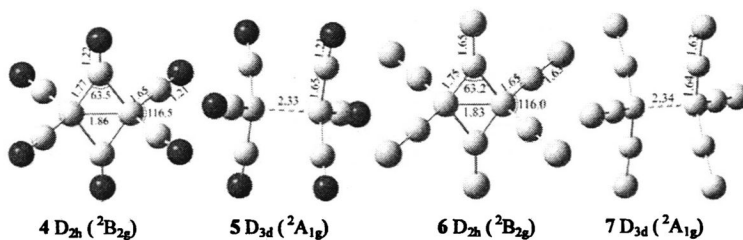


图 5.1 基于 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平优化得到的具有双桥结构的 B_2H_6 、 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 。键长的单位是埃, 键角的单位是 $^\circ$ 。

Fig.5.1 Optimized doubly bridged structures of B_2H_6 , $B_2(BO)_6$ and $B_2(BS)_6$ at B3LYP/6-311+g(d,p). Bond lengths are in angstroms, angles in degree.



ΔE B3LYP	+0.00	+0.33	+0.00	+0.81
CCSD(T)/B3LYP	+0.00	+0.40	+0.00	+1.00

图 5.2 基于 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平优化得到的具有双桥结构的 $B_2(BO)_6^-$ 和 $B_2(BS)_6^-$ 及相应的 D_{3d} 结构; 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平和 CCSD(T)/B3LYP 水平下得到的相对能量数值(eV)也一并列出。键长的单位是埃, 键角的单位是 $^\circ$ 。

Fig. 5.2 Optimized doubly bridged structures and classical D_{3d} structures of $B_2(BO)_6^-$ and $B_2(BS)_6^-$ at B3LYP/6-311+g(d,p) level, with energies relative to corresponding D_{2h} indicated in eV. Bond lengths are in angstroms, bond angles in degree.

D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 是一个以 $B=O$ 单元作为桥的双桥硼氧化物, 该结构非常稳定, 当得到一个额外电子时, $B_2(BO)_6^-$ 阴离子对称性不会发生改变, 只是键长稍有改变(见图 5.2 中的结构 4)。 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 、 $^2B_{2g}$ 态的两中心 B 间的 B-B 键长为 1.86\AA , 该数值要比在相同条件下 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 2 中的 B-B 键键长 ($r_{B-B}=1.81\text{\AA}$) 稍长, 相比较而言, D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 中, 两中心 B 与桥 BO 中的 B 原子在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平下键角(为 63.5°) 要大于中性结构相应的键角; 而中心 B 原子与桥硼间的键长 $B-B_b$ 为 1.77\AA 及中心硼与端基硼键的键长 1.65\AA 均比中性

D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 的相应键长短。最值得注意的是 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 要比 D_{3d} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 稳定, 在 B3LYP 和 CCSD(T)//B3LYP 水平上, 能量要分别低 0.33 和 0.40 eV, 这一点与 B_2H_6 不同, $B_2H_6^-$ 阴离子以 D_{3d} 对称性的最为稳定(这是被许多理论和实验证实了的)。在 $B_2A_6^-$ ($A=BO,H$) 阴离子结构中, $B=O$ 更容易作为桥基主要原因在于两个方面, 一是, B 原子的半径比 H 原子半径大, 二是 B 原子有空的价轨道比 H 原子更易接收额外电子。同时, 我们发现在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 中, $B=O$ 键长 $r_{B=O}=1.21 \text{ \AA}$ 与文献^[119]报道的 $B=O$ 自由基键长 $r_{B=O}=1.20 \text{ \AA}$ 接近, 进一步说明在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^-$ 中 $B=O$ 结构单元的稳定存在。

表 5.1 选择不同方法得到的 $D_{2h} B_2(BO)_6$, $D_{2h} B_2(BS)_6$, $D_{2h} B_2(BO)_6^-$ 和 $D_{2h} B_2(BS)_6^-$ 的总能量(a.u.)、零点能(a.u.)及最低频率值(cm^{-1})

Table 5.1 Calculated energies (a.u.), zero point energies(ZPE) and lowest frequencies(cm^{-1}) of $D_{2h} B_2(BO)_6$, $D_{2h} B_2(BS)_6$, $D_{2h} B_2(BO)_6^-$ and $D_{2h} B_2(BS)_6^-$ at the 6-311+g(d,p) base set with different methods.

isomers	method	energy	ZPE	lowest frequency
$D_{2h} B_2(BO)_6$	B3LYP	-650.60515716	-650.553053	28.52
	BP86	-650.57500445	-650.524694	20.69
$D_{2h} B_2(BS)_6$	B3LYP	-2588.30152685	-2588.262007	25.07
	BP86	-2588.42712867	-2588.388888	-9.12
	B3LYP	-650.80068588	-650.748348	49.68
$D_{2h} B_2(BO)_6^-$	BP86	-650.76578690	-650.714986	47.93
	MP2	-649.09154651	-649.038603	45.65
	B3LYP	-2588.46643983	-2588.426786	32.31
$D_{2h} B_2(BS)_6^-$	BP86	-2588.58850717	-2588.549921	29.85

5.3.1.2 $B_2(BS)_6$ 和 $B_2(BS)_6^-$

在元素周期表中S元素和O元素属于同一主族, 具有相同的价电子层结构, 故而性质存在许多相似性。我们课题组在前边的研究中^[120]已经证实, $B=S$ 单元和 $B=O$ 相似, 可以稳定单元形式存在于硼硫化合物中, 关于 $B=S$ 单元是否也可以以桥键的形式存在于硼硫化合物中, 我们做了如下尝试: 将上述得到的 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 中的O原子以S原子替代, 然后分别在B3LYP/6-311+g(d,p)和BP86/6-311+g(d,p)水平上进行优化和频率计算, 结果发现 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 是稳定的结构, 无虚频, 图5.1中结构3为在B3LYP/6-311+g(d,p)水平下优化得到的结构。不难发现, D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 与 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 结构非常相近。结构3中包含两个作为桥基的BS和四个作为端基

的BS, 中心B原子间的B-B键长、中心B与作为端基的BS中B原子间的键长及中心B与作为桥基的BS中B原子间的键长分别为1.81 Å、1.66 Å和1.77 Å, 键角 $\angle_{B-B(b)-B}$ 等于61.4°。与 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 和 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 相比, D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 最大的区别在于较长的中心B间的B-B键长及较短的中心B与端基BS中B间的B-B(t)键长: B-B(t)键长为1.66 Å, 要比 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 中的B-B(t)键长(1.67 Å)稍短, 但是与正常的B-B单键键长(1.72 Å)相近; 中心B间的B-B间的距离为1.81 Å, 要比 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 的B-B间距离(1.76 Å)长0.05 Å, 与 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 中B-B间的距离等同。同时, 会发现, 在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 中B=S的键长分别为1.61 Å和1.62 Å, 这与 T_d $B(BS)_4^{[120]}$ 中作为端基的B=S键长1.63 Å 相近, 说明在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 中, B=S可以很好地作为结构单元存在。

与 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 相似, D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 结构很稳定, 当额外得到一个电子时, 其对称性不发生改变, 只是键长和键角稍有变化而已(图5.2中的结构6)。特别需要指出的是, 与 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^{0-}$ 相似, D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6^-$ 要比 D_{3d} 对称性的 $B_2(BS)_6^-$ 稳定, 在B3LYP和CCSD(T)/B3LYP水平上, 能量要分别低0.81和1.00 eV, 这与 $B_2H_6^-$ 阴离子经典的 D_{3d} 最稳定结构不同。再来看 $B_2(BS)_6^-$ 阴离子结构中的B=S键长分别为1.63 Å和1.65 Å, 与文献报道的 $^{[120]}B=S$ 键长1.63 Å接近, 说明即使是在阴离子团簇中, B=S结构单元均能稳定存在。

5.3.2 成键特征

为更深入分析 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 的成键特征, 我们用 AdNDP 程序对两者的分子轨道进行了分析, 图 5.3 列出了部分典型的分子轨道, 同时, D_{2h} 对称性的 B_2H_6 的分析结果也一并列出, 以便进行对比。

如图 5.3 所示, D_{2h} 对称性的 B_2H_6 **1** 中, 12 个价电子, 8 个用于形成 4 个 B-H σ 键, 剩余的 4 个电子离域于 B、H 和 B 原子间形成 2 个离域 3c-2e 键。对于 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ **2** 来说, 60 个价电子, 48 个电子定域在 6 个 BO 单元中(6 个 O 上分别有一对孤对电子, 共 12 个价电子; 每个 BO 单元内 B 和 O 原子间存在一个电子占据数为 $2|e|$ 的一个 σ 键及两个电子占据数在 $1.87|e|$ 以上的连个 π 键, 共 36 个价电子); 8 个电子用于形成 4 个 B-B σ 键; 4 个电子形成类似于 B-(H)-B 3c-2e 的 B-B-B3c-2e 键, 电子占据数为 $1.97|e|$, 该分析结果充分证明, BO 单元可以稳定存在于 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ **2** 中, 同时, BO 单元可以以 B 原子为桥形成类似于乙硼烷中的 3c-2e 键。该

研究进一步拓宽了BO单元的成键特征。与 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ **2**的AdNDP分析结果相类似，在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ **3**中BS单元可以稳定存在，同时，BS单元可以以B原子为桥形成类似于乙硼烷中的3c-2e键。详细分析结果均在图5.3中列出。

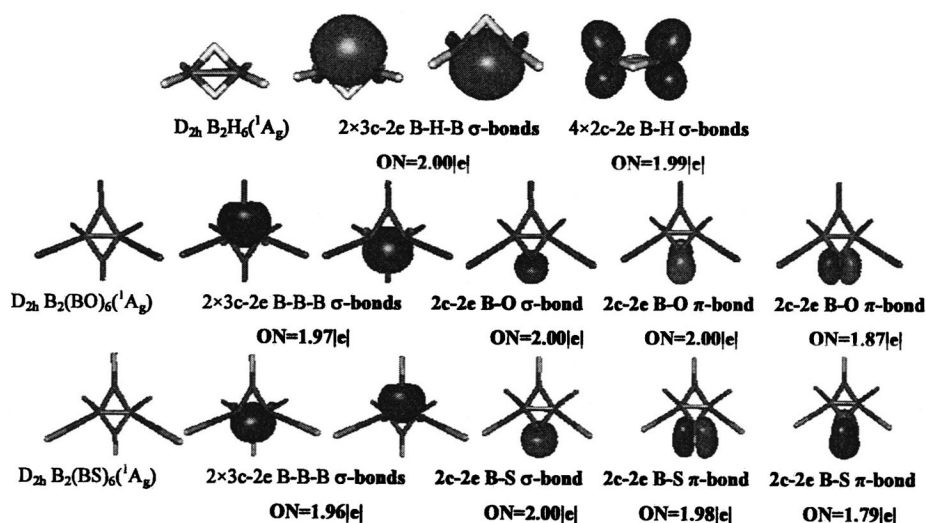


图5.3 B_2H_6 , $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的典型分子轨道的AdNDP分析结果，各轨道的电子占据数也一并给出。

Fig. 5.3 Chemical-bonding of 3c-2e, bridging B=O and B=S revealed by the AdNDP analysis of the B_2H_6 , $B_2(BO)_6$ and $B_2(BS)_6$. The ONs are reported at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

5.3.3 稳定性研究

由于乙硼烷的重要性，诸如结合能在内的许多物理量已用于探讨其结构、稳定性及特征。文献^[121,122]根据 $B_2H_6 \rightarrow 2BH_3$ 得到结合能的实验数值范围为36-59 kcal/mol，而采用理论计算得到的结合能数值在38.8-47.2 kcal/mol^[123,124]范围内，显然，采用理论计算得到的结合能数值在其实验值范围之内。论文该部分，基于B3LYP/6-311+g(d,p)水平，按照 $B_2A_6(D_{2h}) \rightarrow 2BA_3(D_{3h})$ (A=H,BO 和BO)求算了图5.1所列结构的结合能。 $D_{2h} B_2H_6$, $D_{2h} B_2(BO)_6$ 和 $D_{2h} B_2(BS)_6$ 的结合能数值都是正值，分别是39.06, 7.48 和18.74 kcal/mol。对比其相应的结合能数值可知，尽管 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 稳定性要比 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 低，但它们都是热力学稳定结构。

团簇的能隙即最高占据轨道和最低占据轨道间的能级差反映了电子从占据轨道跃迁到空轨道的能力，在一定程度上代表分子参与化学反应的能力，能隙较大的团

簇化学性质不活泼。表5.2列出了 B_2A_6 ($A=H, BO$ 和 BS) 的最高占据轨道和最低占据轨道间的能级差 ($\Delta E_{HOMO/LUMO}/eV$) 和它们的垂直电离势 (IP_v/eV)，用以进一步研究它们的稳定性。在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平下，得到 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的 $\Delta E_{HOMO/LUMO}$ 数值分别为 4.08 和 2.51 eV，说明两结构具有较高的稳定性。再看它们对应的垂直电子激发能即电离势，在 BP86, B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下， D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 的 IP_v 值分别是 12.17, 12.84 和 13.57 eV 要比相同条件下 B_2H_6 的 IP_v 值分别高 0.7, 1.05 和 1.42 eV。 D_{2h} 对称性的 $B_2(BS)_6$ 同样具有较大的 IP_v 值，在 BP86, B3LYP 和 CCSD(T)/B3LYP 水平下分别是 9.47, 9.80 和 10.24 eV。因此， D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 均具有较高的热稳定性，希望在不久的将来能在实验室中合成出来。

表5.2 基于 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平计算得到的最高占据轨道能量 (E_{HOMO}/eV)、最高占据轨道和最低空轨道间的能量差 ($\Delta E_{HOMO/LUMO}/eV$)、及相应结构的垂直电离势 (IP_v/eV)。

Table 5.2 Calculated HOMO energies (E_{HOMO}/eV), gap between HOMO and LUMO ($\Delta E_{HOMO/LUMO}/eV$) and Vertical ionization potential (IP_v/eV) of the concerned clusters at B3LYP/6-311+g(d,p) level. IP_v values at B3LYP//CCSD(T) level are tabulated for comparison.

isomers	E_{HOMO}	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	IP_v (VDE)		
			BP86	B3LYP	CCSD(T)/B3LYP
D_{2h} B_2H_6	-9.1	7.91	11.47	11.79	12.15
D_{2h} $B_2(BO)_6$	-11.12	4.08	12.17	12.84	13.57
D_{2h} $B_2(BS)_6$	-8.32	2.51	9.41	9.8	10.24

5.3.4 红外(IR)和(UV-vis) 谱图

为便于与将来的实验表征数值进行对比，我们模拟了 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 及 $B_2(BS)_6$ 的红外 IR 和紫外可见 UV-vis 谱图，分别在图 5.4 和图 5.5 中给出。图 5.4 给出的 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 的 IR 谱中，位于 2015 cm^{-1} 的最大峰对应于作为端基的 $B=O$ 伸缩振动，最大峰附近的位于 1963 cm^{-1} 的较大峰与作为桥基的 $B=O$ 伸缩振动相对应。位于约 2000 cm^{-1} 的 $B=O$ 特征伸缩振动频率，再次表明 $B=O$ 三重键存在于 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 的簇合物中。 $B_2(BS)_6$ 的 IR 谱中，位于 1379 cm^{-1} 对应于作为端基的 $B=S$ 伸缩振动，作为桥基的 $B=S$ 伸缩振动位于 1289 cm^{-1} 。

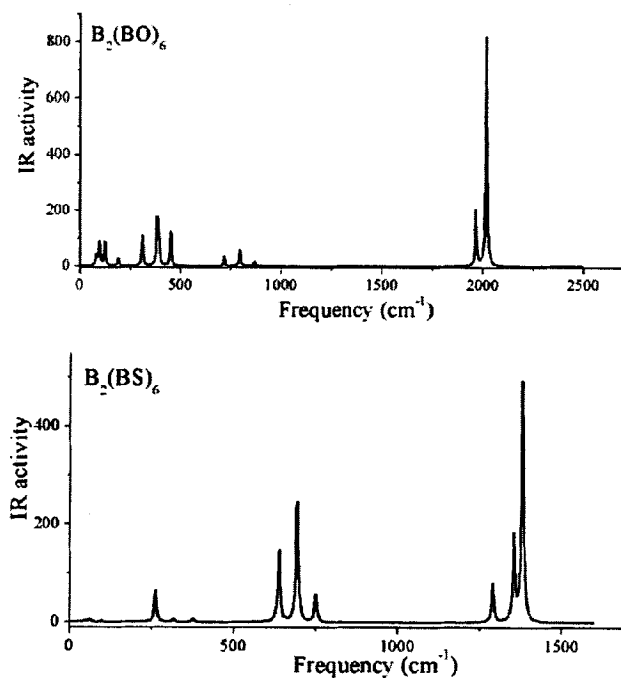
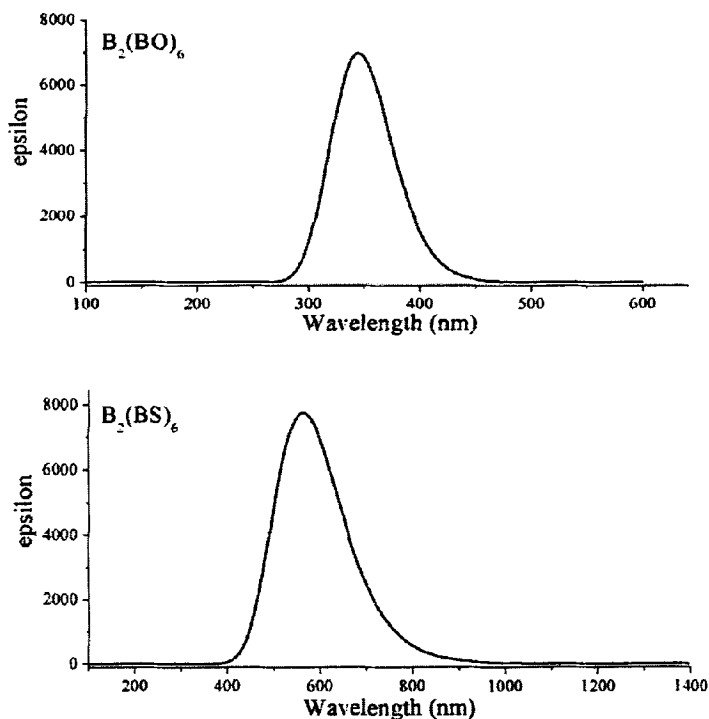


图5.4 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的红外IR模拟谱图

Fig. 5.4 IR spectra of the $B_2(BO)_6$ (D_{2h}) and $B_2(BS)_6$ (D_{2h}).

用含时密度泛函(TDDFT)对中性分子的最稳定结构 D_{2h} 对称性 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 分别进行激发态计算,利用ORINGIN程序模拟出了它们的紫外-可见光电子能谱(UV-vis)。由图5.5给出的 D_{2h} 对称性 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的UV-vis谱知,两者在紫外-可见光范围内均有较强吸收, $B_2(BO)_6$ 在紫外区有一强吸收,最强峰位于345 nm。而 $B_2(BS)_6$ 的吸收主要集中在可见光区,最强峰位于561 nm,相比 $B_2(BO)_6$,最大吸收峰发生了红移,红移的主要原因在于S的电负性比O低,使得在 $B_2(BS)_6$ 中电子的跃迁相对容易一些。希望在不久的将来,这些数值均能在实验中得以证实。

图5.5 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的紫外可见UV-vis模拟谱图Fig. 5.5 UV-vis spectra of the $B_2(BO)_6$ (D_{2h}) and $B_2(BS)_6$ (D_{2h}).

5.4 结论

论文该部分基于密度泛函理论和 AdNDP 分析, 对 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的几何结构和电子特征及阴离子的几何结构进行了研究。证明 $B=O$ 和 $B=S$ 均可以在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^{0-}$ 和 $B_2(BS)_6^{0-}$ 作为稳定结构单元存在; 类似于 H 原子, $B=O$ 和 $B=S$ 既可以作为端基, 又可以作为桥基; 不同于 H 原子的是, $B=O$ 和 $B=S$ 更容易做桥基。该部分的研究与之前我们对硼氧化合物的研究结合在一起, 进一步拓展了研究硼的氧化物及硼的硫化物结构的方法。在能量较低异构体中, $B=O$ 、 $B=S$ 将尽可能多地通过端配和桥配的形式与各种各样的 B_m 核相连, 这样的生长模式必将有益于在分子水平上发现新的含硼材料。

第六章 环硼氧烷 $B_3O_3X_3(X=H,BO)$ 及其过渡金属夹心化合物

6.1 引言

通过该论文前边的研究发现, BO/H 相似性存在于许多的硼氢及硼氧簇合物中, BO 如同 H , 既可以作为端基, 又可以作为桥基; 在许多富硼的硼氧化合物中, BO 的确可以作为一个稳定的结构单元存在。该结果给我们提供了以研究计算量相对较少的硼氢化合物作为媒介研究硼氧化物的方法。

环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 和环硼氮烷 $B_3N_3H_6$ 作为苯的无机类似物已得到广泛研究^[125-132]。环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 作为环硼氧烷衍生物大家庭中最简单的一员, 无论在理论研究还是实验研究中均得到广泛重视: 自从1966年环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 被制备出来^[126], 关于环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 结构与性质的研究备受关注^[131-132]。近来, 由于多夹心三明治型线性结构及一维分子线独特的电、磁性质, 以苯和环硼氮烷 $B_3N_3H_6$ 作为配体的研究多见报道^[133-136]。关于环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 作为配体形成夹心化合物的研究还未见报道。

本章内容分为两大部分, 一是通过广泛搜索和手工搭建异构体, 找出 B_6O_6 团簇的基态结构, 与苯的无机类似物环硼氧烷 $B_3O_3H_3$ 的结构和成键特征进行对比, 进一步探讨环状化合物中 BO/H 相似性是否依然存在; 二是尝试以苯的无机类似物 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 的最稳定结构作为配体形成单夹心、夹心和双夹心化合物, 研究夹心化合物的成键特征和热力学稳定性, 为将来以 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配体的一维线性材料的研究提供理论依据。

6.2 研究方法

使用 GEGA 程序^[104], 在 B3LYP/3-21G 水平上广泛搜索 B_6O_6 团簇的异构体, 同时, 以无机苯类似物 $B_3O_3H_3$ 结构作为参考, 搭建部分异构体。对于稳定异构体选用密度泛函的 B3LYP 方法^[79]在 6-311+G(d,p)水平上进行进一步的结构优化和频率计算。对重要的能量相对较低异构体, 选择 B3LYP 方法所得结果, 进一步采用 CCSD(T)(coupled cluster method with triple excitations)^[81]进行能量计算。夹心化合物计算过程中, Cr 原子使用 Stuttgart 基组^[137], 其它原子采用 6-311G(d,p)基组。使用 NBO5.0^[89]程序计算键级和自然键电荷。图 6.1 为优化得到的 B_6O_6 的能量相对较低异构体, 相对能量数值也一并标出; 基态结构的 $B_3O_3H_3$ 、 $B_3O_3(BO)_3$ 及苯的离域 π 键和共振结构分别在图 6.2 和图 6.3 给出; 图 6.4 给出了以 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配

体的半夹心、夹心和双夹心优化结构,在相同条件下得到的苯的相应夹心化合物也一并列出,以便于进行比较;图 6.5 给出了 D_{3d} 对称性 $[B_3O_3X_3]_2Cr$ ($X=H, BO$) 夹心化合物中涉及 Cr 原子的 3d 轨道和配体离域 π 键作用的部分分子轨道(兼并轨道的只列出一个)。表 6.1 给出了相关夹心化合物计算得到的一些特征值及分子的最低振动频率。

6.3 结果与讨论

6.3.1 D_{3h} 对称性的 B_6O_6 与 D_{6h} 对称性的 C_6H_6

由图 6.1 可以看出, B_6O_6 团簇的基态结构为 D_{3h} 对称性的 ${}^1A_1'$ 态的结构 1, 其能量在 CCSD(T)/B3LYP 水平下, 要比第二、三和四能量相对较低结构分别低 18.76、27.09 和 45.62 kcal/mol。 D_{3h} 对称性的 ${}^1A_1'$ 态的结构 1 与化学工作者熟知的无机苯类似物 $B_3O_3H_3$ 结构相似, 相当于将无机苯类似物 $B_3O_3H_3$ 中 H 原子替换为 BO 单元, 该结果进一步证明了在环状硼氧化物中, H/BO 相似性依然存在。同时, 结构 1 中, BO 间键长为 1.20 Å, 与文献^[119]报道的 $B=O$ 自由基键长 $r_{B=O}=1.20$ Å 相等, 与 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B(BO)_2^{0-}$ 和 D_{3h} 对称性的 $B(BO)_3^{0-}$ ^[44] 及 $D_{\infty h}$ 对称性的 $B_2(BO)_2^{0-/2-}$ ^[45] 和 T_d 对称性的 $B(BO)_4^{1-}$ ^[46] 中报道的 $B=O$ 键长 $r_{B=O}=1.20\sim 1.24$ Å 接近, 该结果表明在 D_{3h} 对称性的 ${}^1A_1'$ 态的结构 1 中, $B=O$ 结构单元完好存在。当结构 1 得到 1 个额外电子时, 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平上优化得到的是环状结构依然完好保存的阴离子结构, 计算得到的绝热电子剥离能 ADE 数值为 2.04 eV。

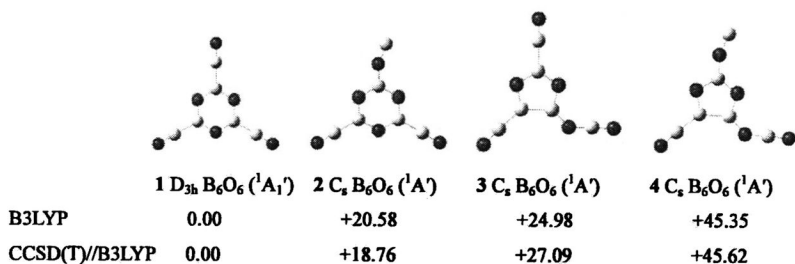


图 6.1 基于 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平优化得到 B_6O_6 的能量相对较低异构体, 在 B3LYP/6-311+g(d,p) 水平和 CCSD(T)/B3LYP 水平下得到的相对能量数值(kcal/mol)也一并列出。

Fig.1 Optimized geometries of the low-lying isomers of B_6O_6 at B3LYP/6-311+g(d,p) level, with their relative energies indicated in kcal/mol at B3LYP and CCSD(T)/B3LYP level.

由以上分析可知, D_{3h} 对称性的 $^1A_1'$ 态的 $B_3O_3(BO)_3$ 与化学工作者熟知的无机苯类似物 $B_3O_3H_3$ 结构相似, $B_3O_3(BO)_3$ 相当于将 $B_3O_3H_3$ 中的 H 原子替换为 BO 单元。 $B_3O_3H_3$ 与苯有着相似的结构和 π 轨道已被证实^[127-131], 与无机苯类似物 $B_3O_3H_3$ 有着相似结构的 D_{3h} 对称性的 $^1A_1'$ 态的 $B_3O_3(BO)_3$ 会具有什么样的性质呢? 接下来, 从分子轨道和自然振动论(NRT)两方面进行分析。

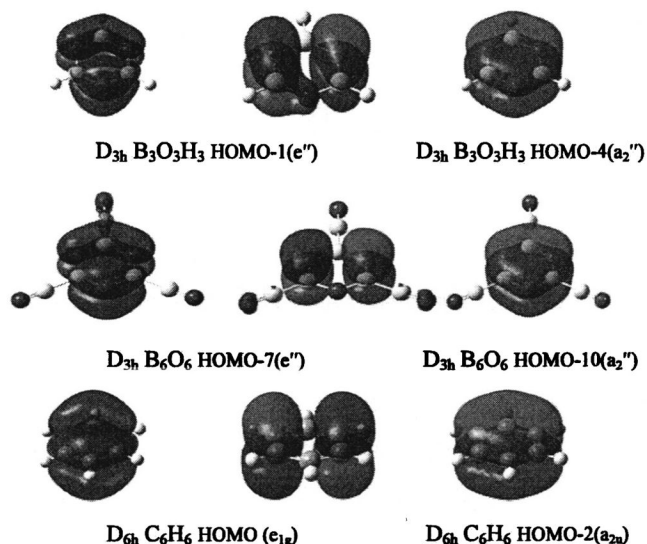


图 6.2 $B_3O_3H_3$ ($D_{3h} ^1A_1'$), $B_3O_3(BO)_3$ ($D_{3h} ^1A_1'$) 和苯的离域 π 轨道对比图。

Fig.6.2 Comparison of the localized π bonding of $B_3O_3H_3$ ($D_{3h} ^1A_1'$), $B_3O_3(BO)_3$ ($D_{3h} ^1A_1'$) and benzene

首先, 来分析一下它们的离域 π 轨道, 对比图6.2依次列出的 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 、 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 及苯的离域 π 轨道可以发现, D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 和化学工作者熟知的 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 及苯一样, 有3个离域 π 轨道, 容有6个电子, 根据休克尔 $4n+2$ 规则显示 π 芳香性。由此, D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 可以看做苯的类似物。仔细对比它们的 π 轨道会发现, 类似于苯的两无机类似物环硼氮烷 $B_3N_3H_6$ 和 $B_3O_3H_3$ ^[127], 由于环上原子电负性存在差别, 在 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 中, π 电子主要分布在电负性较大的O原子上, 故导致形成遍布整个分子的环流较弱。进而, D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 芳香性相对苯弱一些。

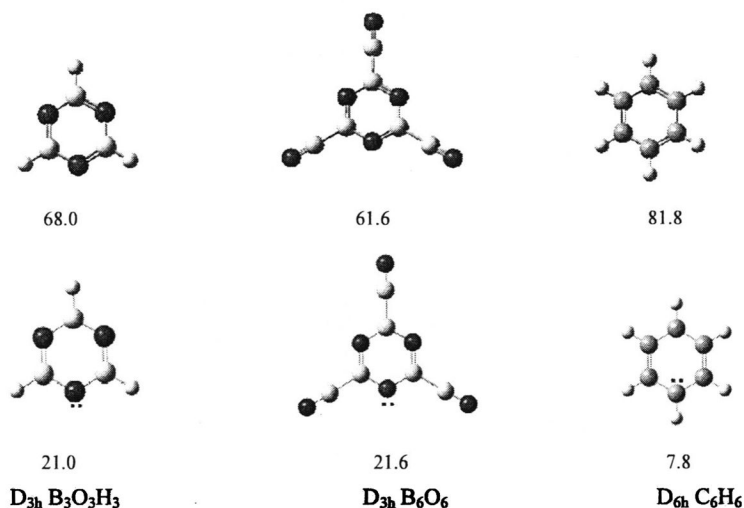


图 6.3 D_{6h} 对称性的 C_6H_6 、 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 的主要共振结构及所占百分比。

Fig.6.3 The mainly resonant structures and their percentage of $D_{6h} C_6H_6$, $D_{3h} B_3O_3H_3$ and $D_{3h} B_3O_3(BO)_3$.

其二，来看一下图 6.3 给出的 NRT 分析结果，对比上图给出的结构和数据，很显然，三者主要存在共振结构是相似的，且单双键交替的共轭结构均是主要存在形式，在 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 、 $D_{3h} B_3O_3(BO)_3$ 和 $D_{6h} C_6H_6$ 中分别占 68.0%、61.6% 和 81.8%。当然，也有不同之处，由于 B_3O_3 环上 B、O 原子电负性存在差异，在 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 和 $D_{3h} B_3O_3(BO)_3$ 中，第二种共振结构占得百分比明显大于苯中，这与前边分子轨道分析结果相一致。

基于以上分析， D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与之前报道的 D_{3h} 对称性的 $B_3N_3H_6$ ^[128] 在结构和性质上均与苯存在相似性，都可以看做苯的无机类似物。关于以苯和环硼氮烷(D_{3h} 对称性的 $B_3N_3H_6$) 作为配体形成多夹心化合物的研究已倍受重视^[133-141]，而以 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配体的研究还未见报道。接下来，我们将讨论以 $D_{3h} B_3O_3H_3$ 、 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配体的夹心化合物。

6.3.2 包含 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3X_3(X=H,BO)$ 单体的三明治型化合物

6.3.2.1 $B_3O_3X_3Cr(X=H,BO)$ 半夹心化合物

图 6.4 中的 7,8 和 14 分别为用 B3LYP 方法优化得到的含有 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 及 D_{6h} 对称性的苯的 Cr 的半夹心化合物，它们都是真正的极小(无虚频)。

含有 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 配体的化合物都具有 C_{3v} 对称性, 配位原子 Cr 与环上 B 原子间的距离为 2.10 Å, 与 C_{6v} 对称性的 C_6H_6Cr 14 中 Cr-C 键长 2.07 Å 接近; 在 C_{3v} 对称性的 $B_3O_3H_3Cr$ 7 和 $B_3O_3(BO)_3Cr$ 8 中环上 B-O 键长为 1.41 Å, 与相应的单体相比略有增长; C_{3v} 对称性 $B_3O_3(BO)_3Cr$ 8 中, 作为端配的 BO 键长仍为 1.20 Å, 没有变化。基于以上分析, 说明 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$, 与苯相似, 均可以作为配体, 与过渡金属 Cr 作用形成稳定半夹心化合物。

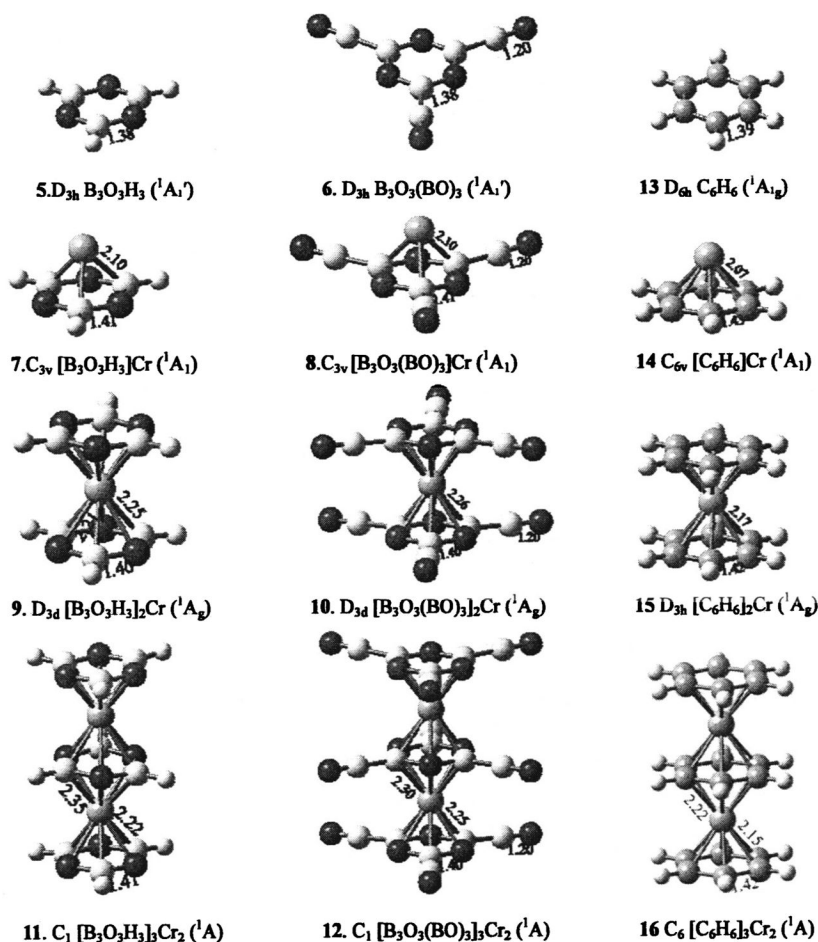


图 6.4 用 B3LYP 方法优化得到的 D_{3h} $B_3O_3H_3$ 、 D_{3h} B_3O_6 和苯及其半夹心、夹心和三层夹心化合物。

Fig.6.4 Comparison of the optimized boroxine, boronyl boroxine, benzene and their half, full, triple-decker sandwich complexes at B3LYP.

再来看表 6.1 列出的相关数值, 半夹心结构 7 中, 环上 B、O 和中心原子 Cr 的

Wiberg 键级分别为 3.12, 1.95 和 2.08, 半夹心结构 **8** 中, 环上 B、O 和配位原子 Cr 的 Wiberg 键级分别为 3.19, 1.99 和 2.26, 说明, 对于半夹心结构 **7** 和 **8** 来说, 从成键本质上看, B₃O 和 Cr 均遵循八隅体规则, 这与 B₃N₃H₆Cr^[136]的分析结果相似。在半夹心结构 **7** 和 **8** 中, 中心原子 Cr 的自然键电荷分别为 +0.58|e| 和 +0.71|e|, 最高占据轨道和最低空轨道间的能量差分别为 3.08 和 2.45 eV。

表 6.1 D_{3h} 对称性的 B₃O₃H₃、B₃O₃(BO)₃ 及半夹心、夹心化合物环上和 Cr 原子的自然键电荷; 分子的最低振动频率; 环上原子的总键级。最高占据轨道和最低空轨道间的能量差及相应的反应能也一并列出。

Table 6.1 The natural atomic charges of the rings, q|e|; lowest vibrational frequencies, ν_{\min} ; total Wiberg bond indices (WIBs) of the constituent atoms of D_{3h} B₃O₃H₃ and D_{3h} B₆O₆ and their sandwich complexes. The HOMO–LUMO energy gaps, Gap/eV and the reacting energy, RE/ kcal/mol are also listed.

	state	q _B	q _O	q _M	ν_{\min}	WIB _B	WIB _O	WIB _M	Gap	RE/kal/mol
D _{3h} B ₃ O ₃ H ₃	¹ A ₁ '	0.97	-0.86		218	2.83	1.88		8.59	
C _{3v} B ₃ O ₃ H ₃ Cr	¹ A ₁	0.70	-0.81	0.58	230	3.12	1.95	2.08	2.45	-12.99
D _{3d} (B ₃ O ₃ H ₃) ₂ Cr	¹ A _{1g}	0.85	-0.81	0.20	80	2.95	1.94	2.51	3.70	-35.51
D _{3h} B ₆ O ₆	¹ A ₁ '	0.81	-0.84		62	2.9	1.91		7.11	
C _{3v} B ₆ O ₆ Cr	¹ A ₁	0.52	-0.78	0.71	56	3.19	1.99	2.26	3.08	-27.14
D _{3d} (B ₆ O ₆) ₂ Cr	¹ A _{1g}	0.68	-0.79	0.28	25	3.03	1.98	2.70	3.22	-39.61

6.3.2.2 (B₃O₃X₃)₂Cr(X=H,BO)夹心化合物

当两个 B₃O₃H₃ 或 B₃O₃(BO)₃ 配体分别沿着配体分子的重三重轴与一个 Cr 原子进行配位时, 即可以得到重叠式或交叉式的夹心结构。文献^[134-136]曾报道过(C₆H₆)₂Cr 的最稳定结构是重叠式的。而 (B₃O₃H₃)₂Cr 和 (B₃O₃(BO)₃)₂Cr 的稳定结构均为 D_{3d} 对称性的交叉式结构(见图 6.4 中的 **9** 和 **10**), 相应的 D_{3h} 对称性的重叠式结构, 由于两配体中 B、B 原子及 O、O 原子间的排斥作用存在, 是一不稳定结构(有一虚频)。对于 (B₃O₃H₃)₂Cr 和 (B₃O₃(BO)₃)₂Cr, 在 B3LYP 水平上, 计算得到的 D_{3d}→D_{3h} 能垒分别为 10.11 和 18.91 kcal/mol。(B₃N₃H₆)₂M^[140,141]夹心化合物交叉式较重叠式稳定已报道过, 仔细观察 D_{3d} 对称性的 (B₃O₃H₃)₂Cr **9** 和 (B₃O₃(BO)₃)₂Cr **10**, 推测不同环上 O 和 B 的相互吸引作用可能是 D_{3d} 对称性的 (B₃O₃H₃)₂Cr **9** 和 (B₃O₃(BO)₃)₂Cr **10** 较 D_{3h} 对称性稳定的原因之一。

D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ **9** 和 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ **10** 中, 中心原子 Cr 的自然键电荷分别为 +0.20 和 +0.28|e|, 与相应的半夹心化合物相比(中心原子 Cr 的自然键电荷分别为 +0.58 和 +0.71|e|)要低, 这就不难理解在夹心化合物中, 环上 B 原子与中心原子 Cr 间的距离(D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ **9** 和 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ **10** 中, 分别为 2.25 和 2.26 Å) 要比半夹心(C_{3v} 对称性的 $B_3O_3H_3Cr$ **7** 和 $B_3O_3(BO)_3Cr$ **8** 中为 2.10 Å)中要长一些。更深一步分析, D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ **9** 和 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ **10** 中, 每个环上的总电荷分别为 -0.10 和 -0.14|e|, 这样整个夹心化合物的电荷分布可以分别表示为 $B_3O_3H_3^{-0.10}-Cr^{+0.20}-B_3O_3H_3^{-0.10}$ 和 $B_3O_3(BO)_3^{-0.14}-Cr^{+0.28}-B_3O_3(BO)_3^{-0.14}$ 。图 6.4 给出的结构图和环上 BO 键长 1.40 Å 及作为端基的 BO 键长 1.20 Å, 与单体相应键长进行对比可知, 在夹心化合物中, $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 单体可以稳定存在。

对比表 6.1 列出的相关数值, 夹心结构 **9** 中, 环上 B、O 和中心原子 Cr 的 Wiberg 键级分别为 2.95, 1.94 和 2.51, 夹心结构 **10** 中, 环上 B、O 和配位原子 Cr 的 Wiberg 键级分别为 3.03, 1.98 和 2.70, 说明, 对于 D_{3d} 对称性的夹心结构 **9** 和 **10** 来说, 从成键本质上看, B、O 和 Cr 均遵循八隅体规则, 这与 $B_3N_3H_6Cr^{[136]}$ 及前边讨论的半夹心结构的分析结果相一致。在夹心结构 **9** 和 **10** 中, 最高占据轨道和最低空轨道间的能量差分别为 3.22 和 3.70 eV, 较大的能级差进一步支持体系的稳定性。

6.3.2.3 $(B_3O_3X_3)_3Cr_2(X=H,BO)$ 夹心化合物的初步探讨

为了探讨 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配体, 沿着配体三重轴形成 $[B_3O_3X_3]_{n+1}Cr_n$ ($X=H, BO, n \geq 3$) 一维多夹心链状化合物的可能性, 对 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 的双夹心化合物进行了研究。图 6.4 给出的略微变形的 C_1 对称性的结构 **11** 和 **12** 都是真正极小结构, 其环上 BO 键长分别为 1.40 和 1.41 Å, 作为端基的 BO 键长 1.20 Å, 均说明在三层夹心化合物 **11** 和 **12** 中, D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 作为配体都可以稳定存在。仔细观察图 6.4 列出的结构会发现, $[B_3O_3H_3]_3Cr_2$ **11** 和 $[B_3O_3(BO)_3]_3Cr_2$ **12** 可以分别在 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ **9** 和 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ **10** 上链接半夹心的 C_{3v} 对称性的 $B_3O_3H_3Cr$ **7** 和 $B_3O_3(BO)_3Cr$ **8** 得到。

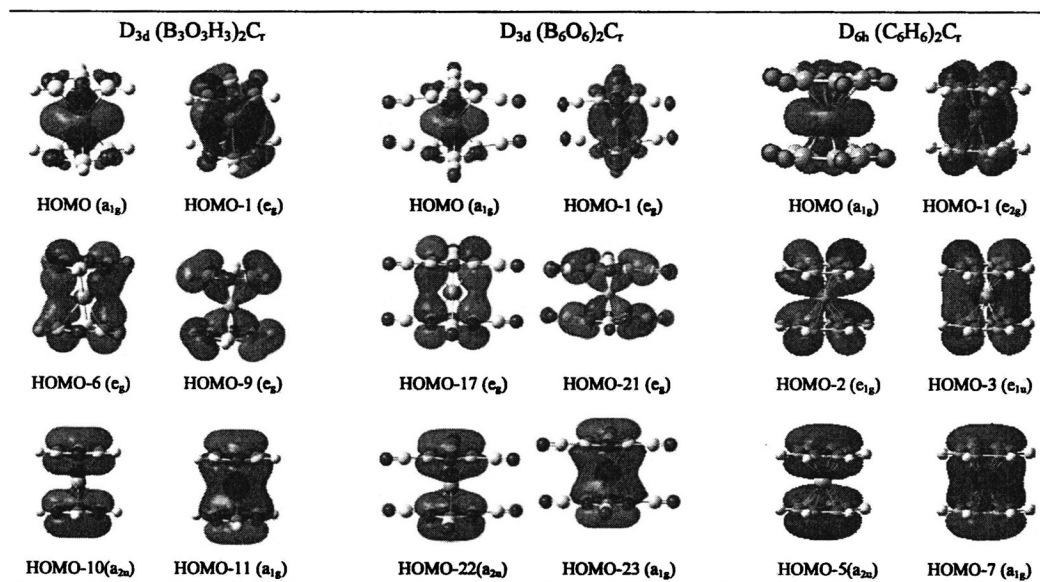
6.3.3 分子轨道分析

分子轨道分析有助于进一步理解键的特征, 图 6.5 列出了 D_{3d} 对称性 $[B_3O_3X_3]_2Cr$ ($X=H, BO$) 夹心化合物中涉及 Cr 原子的 3d 轨道和配体离域 π 键作用的部分分子轨道(兼并轨道的只列出 1 个), 为便于比较, D_{6h} 对称性 $[C_6H_6]_2Cr$ 的相关分子轨道也一并

列出。在 D_{3d} 对称性 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ 中, HOMO_s (a_{1g}) 轨道主要反映了 Cr 的 $3d_{z^2}$ 和 O 的 $2s$ 轨道间较弱的相互作用; 兼并轨道 HOMO-1 (e_g) 主要源于 Cr 原子的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道与配体 $B_3O_3H_3$ 离域 π 轨道间的作用; 兼并轨道 HOMO-6 (e_u) 主要代表两 $B_3O_3H_3$ 配体的离域 π 轨道与 Cr 原子 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 轨道间的位相相同时的相互作用, 而 HOMO-9 (e_g) 主要反映了两 $B_3O_3H_3$ 配体的离域 π 轨道与 Cr 原子 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 轨道间位相相反时的相互作用。HOMO-10 (a_{2u}) 和 HOMO-11 (a_{1g}) 分别对应于两 $B_3O_3H_3$ 配体的离域 π 轨道间位相相反和位相相同时的相互作用。仔细观察会发现, D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ 的分子轨道与 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ 相似, $B_3O_3(BO)_3$ 中的端 BO 单元与 $B_3O_3H_3$ 中的 H 类似, 只是起到稳定 B_3O_3 环的作用。

图 6.5 D_{3d} 对称性 $[B_3O_3X_3]_2Cr$ ($X=H, BO$) 夹心化合物中涉及 Cr 原子的 $3d$ 轨道和配体离域 π 键作用的部分分子轨道, 为了便于对比, D_{6h} 对称性的 $(C_6H_6)_2Cr$ 的对应轨道也一并列出。

Fig.5 Typical occupied MOs involving Cr 3d and the delocalized π orbitals of full-sandwich-type D_{3d} $(B_3O_3X_3)_2Cr$ ($X=H, BO$) and D_{6h} $(C_6H_6)_2Cr$.

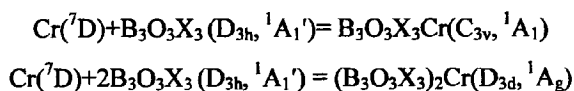


将这些典型的分子轨道与人们熟悉的 D_{3h} 对称性的 $(C_6H_6)_2Cr$ 的分子轨道相对比(图 6-5), 会发现, D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ 和 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ 与 D_{6h} 对称性的 $(C_6H_6)_2Cr$ 的分子轨道有着相似性。值得注意的是, 在 D_{6h} 对称性的 $(C_6H_6)_2Cr$ 中, HOMO (a_{1g}) 主要是离域于整个苯环的 π 轨道与中心原子 Cr 的 $3d_{z^2}$ 轨道间的作用,

而在 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3(BO)_3)_2Cr$ 和 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ 中，由于环上O原子较强的电负性，HOMO (a_{1g}) 主要反映了Cr 的 $3d_{z^2}$ 和O的 $2p$ 轨道间较弱的相互作用，这与前面的轨道分析和NRT分析结果相一致。同时，进一步证明，尽管 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 5和 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 6 与苯分子的 π 轨道相比存在一些差异，这并不影响两者作为稳定配体来形成夹心化合物。

6.3.4 热力学稳定性

为了估计这些夹心化合物的热力学稳定性，我们在考虑零点能校正的前提下，根据下式分别求算了其气态反应能：



由表6-1列出的数值， C_{3v} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3Cr$ ， C_{3v} 对称性的 $B_3O_3H_3Cr$ ， D_{3d} 对称性的 $[B_3O_3(BO)_3]_2Cr$ 和 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3H_3)_2Cr$ 的反应能分别为-27.14, -12.99, -39.61和-35.51 kcal/mol, 说明生成 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3X_3)_2Cr$ 和 C_{3v} 对称性的 $B_3O_3X_3Cr$ 在热力学上讲是有利的，即 D_{3d} 对称性的 $(B_3O_3X_3)_2Cr$ 和 C_{3v} 对称性的 $B_3O_3X_3Cr$ 具有热力学稳定性。为进一步估计苯的无机类似物 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 和 $B_3O_3(BO)_3$ 的配位能力，我们选用相同的方法和基组计算的 C_{3v} 对称性的 $B_3N_3H_6Cr$ 的反应能数值为-28.16 kcal/mol, 该数值与 C_{3v} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3Cr$ 反应能数值-27.14 kcal/mol相近，说明，气态的 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 和 D_{3h} 对称性的 $B_3N_3H_6$ 与Cr原子形成半夹心化合物时，配位能力相近。

根据 $2Cr(^7D)+3(B_3O_3X_3)(D_{3h}, ^1A_1)'=(B_3O_3X_3)_3Cr_2(C_1, ^1A)$ ，计算得到 C_1 对称性的 $(B_3O_3H_3)_3Cr_2$ 和 $(B_3O_3(BO)_3)_3Cr_2$ 的反应能分别为-65.77和-72.14 kcal/mol。这些负的反应能数值进一步说明含有更多 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 或 $B_3O_3(BO)_3$ 配体的夹心化合物是热力学稳定体系，将来可能在实验室中合成出来。

6.4 结论

首先，论文该部分通过程序搜索和手工搭建相结合的方式，广泛搜索异构体，找出了 B_6O_6 簇的基态结构。其基态结构与化学工作者所熟知苯的无机类似物 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 相似，具有 D_{3h} 对称性、含 B_3O_3 环，说明在环硼氧烷中 BO/H 具有相似性。其二，轨道分析和NRT分析说明 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 相似，都可以看做苯的类似物。其三，选择 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 作为配体，研究了它们与过渡金属 Cr 形成的半夹心、夹心和三层夹心化合物

的结构和成键特征。研究表明 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 都可以作为稳定配体与 Cr 原子形成热力学上的稳定夹心化合物，甚至可以生成有更多配体的一维链状多层夹心化合物。论文该部分将 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3H_3$ 作为配体，丰富了配位化学的内容。

第七章 总结与展望

7.1 本论文主要结论

本文采用密度泛函理论和从头算法, 基于等瓣相似性和等价电子原理, 对系列硼氢团簇、碳金团簇、硼金团簇和硼氧团簇的结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究。主要结论如下:

1. 采用从头算理论和密度泛函理论, 对 $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$) 金硼烷的几何结构、电子结构特征和阴离子基态结构的光电子能谱进行了研究。研究发现, $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$) 团簇具有和 $\text{BH}_n^{-/0}$ 相似的几何结构, 进一步证明了 H/Au 相似性; 自然振动理论(NRT)分析证明在 $\text{BAu}_n^{-/0}$ 簇($n=2-4$)中, 端金与中心硼原子间的相互作用主要是共价作用。探讨了 BAu_4 作为结构单元形成 LiBAu_4 的可能性, 为将来在实验室中合成 LiBAu_4 及其它含有 $[\text{BAu}_4]$ 结构单元的固体无机盐提供了理论基础。

采用密度泛函理论对含双碳的碳金二元团簇 C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$) 和 C_2Au_n ($n=2,4$) 的结构和性质进行了研究。碳金二元团簇低能量异构体中, Au 原子既可以作为端金也可以作为桥金, 其形成规则是: 当 Au 原子个数少于 3 时, Au 原子优先选择端配的方式与 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 结合; 当 Au 原子个数等于 3 时, 第 3 个 Au 原子更倾向于以侧配的方式与 $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}$ 结合形成稳定的路易斯酸碱电子对结构 $[\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}]\text{Au}^+(\text{C}_{2v})$; 当 Au 原子个数超过 3 时, $-\text{Au}_3^+$ 结构单元开始出现, 该结构单元类似于 H^+ , 可以采取端配或侧配的不同方式与 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 及 $\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}$ 结合。 Au_3^+ 结构单元的稳定性源于离域 $3c-2e$ σ 键的存在。从 H/Au 相似性延伸到 H^+/Au_3^+ 相似, 对于设计含金催化剂和纳米材料具有重要意义。

2. 基于广泛的异构体搜索和密度泛函理论对缺氢体系 B_{2n}H_n ($n=3,4,5$) 的电子结构和成键特征等进行了研究。研究发现具有完美平面结构、 C_{3h} 对称性的 B_6H_3^+ , 具有双链结构、 C_{2h} 对称性的 B_8H_4 , 和 C_{2v} 对称性的 $\text{B}_{10}\text{H}_5^-$, 分别对应于环丙烯阳离子 $\text{D}_{3h}\text{C}_3\text{H}_3^+$ 、环丁二烯 $\text{D}_{2h}\text{C}_4\text{H}_4$ 和环戊二烯阴离子 $\text{D}_{5h}\text{C}_5\text{H}_5^-$ 。平面结构中共用一个顶点的 B_3 三角形单元相当于环状碳氢化合物中的一个 C 原子。详细的 AdNDP 分析和核独立化学位移(NICS)数值分析进一步揭示了该类硼氢化物及其相应碳氢化物的成键特征和芳香性。

3. 采用 B3LYP 方法对缺氢体系共轭硼烯 B_nH_2 ($n=3-12$) 的电子结构和成键特征等进行了研究。研究发现芳香性的具有双链结构的 $\text{D}_{2h}\text{B}_4\text{H}_2$, $\text{C}_{2h}\text{B}_8\text{H}_2$, 和 $\text{C}_{2h}\text{B}_{12}\text{H}_2$ 都是低能量异构体, 这些链状共轭硼烯, 分别对应于链状碳氢不饱和烃中的乙烯、1,3-

丁二烯和 1,3,5-己三烯。共轭硼烯链中的一个 B_4 菱形单元相当于不饱和碳氢链中的 $C=C$ 。详细的 AdNDP 和 ELF 分析结果进一步揭示了该类硼烯的成键特征和芳香性。共轭硼烯中的离域 π 、离域 σ 、离域 π 的交替方式恰好对应于共轭烯烃中的离域 π 、 σ 、 π 交替方式。根据 π 键情况，双链状的 $B_3H_2^-$ 、 B_5H_2 和 B_6H_2 有一个 π -CMO， $B_7H_2^-$ 、 B_9H_2 和 $B_{10}H_2$ 有两个 π -CMOs， $B_{11}H_2^-$ 有三个 π -CMOs，分别类似于乙烯、1,3-丁二烯和 1,3,5-己三烯。该研究有助于理解双环管状 B_{2n} ($n=10,12,16$,等)簇及双链交织结构的 α -boron sheets 和 snub-boron sheets 的稳定性。

基于上述对 $B_8H_2^{0-}$ 和 $B_9H_2^{0-}$ 结构与性质的研究，进一步分析 $B_8A_2^{0-}$ 和 $B_9A_2^{0-}$ ($A=Au$ 和 BO) 的结构及热力学稳定性。研究表明：在双链结构的裸 B_8 和 B_9 团簇两端不饱和 B 上键合端 Au 或端 BO 基，均可以得到完美平面的类似其相应硼氢化物的基态稳定结构，端 Au 及 BO 没有改变 B_8 和 B_9 骨架及离域 π 键分布；Au/H 相似性及 H/BO 相似性在 $B_8A_2^{-/0}$ 和 $B_9A_2^{-/0}$ ($A=H,Au$ 和 BO) 中依然存在，BO 可以作为稳定的结构单元存在于富硼的硼氧化物中。该计算结果对硼氧化物或硼金化合物的结构及成键特征的研究具有较好的指导作用。

4. 采用 B3LYP 和 BP86 方法对 $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的几何结构和电子特征及阴离子的几何结构进行了研究。证明在 D_{2h} 对称性的 $B_2(BO)_6^{0-}$ 和 $B_2(BS)_6^{0-}$ 的稳定结构中， $B=O$ 和 $B=S$ 类似于 D_{2h} 对称性的 B_2H_6 中的 H 原子，既可以作为端基，又可以作为桥基。AdNDP 分析进一步揭示了其成键特征。与 D_{3d} 对称性的 $B_2H_6^-$ 不同， $B_2(BO)_6^-$ 和 $B_2(BS)_6^-$ 的阴离子的 D_{2h} 对称性结构稳定，说明 $B=O$ 和 $B=S$ 与 H 原子相比，更容易作为桥基。为方便将来的实验室研究，对 D_{2h} $B_2(BO)_6$ 和 $B_2(BS)_6$ 的红外(IR)和紫外(UV-vis)谱图进行了模拟。该部分的研究与之前我们对硼氧化物的研究结合在一起，为将来硼的氧化物及硼的硫化物的结构研究进一步拓展了研究思路。

5. 全局极小搜索、轨道分析和 NRT 分析结果表明， B_6O_6 簇的基态结构与人们所熟知苯的无机类似物 D_{3h} $B_3O_3H_3$ 相似，都是苯的类似物。 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 $B_3O_3H_3$ 都可以作为稳定配体与 Cr 原子形成热力学上的稳定夹心化合物，Cr 原子 3d 轨道与 $B_3O_3X_3$ ($X=H, BO$) 离域 π 轨道间的相互作用使得系列半夹心、夹心和三层夹心化合物保持稳定。 $B_3O_3X_3$ ($X=H, BO$) 配体可以用于进一步生成 $[B_3O_3X_3]_nCr_{n-1}$ ($X=H, BO$) ($n \geq 4$) 一维链状夹心化合物。本文研究结果引入了一类含 B_3O_3 六元环的新颖无机配体，丰富了配位化学的内容。

7.1 工作展望

团簇是介于微观粒子与宏观固体间的物质结构新层次，其特有的物理与化学性质为研究新型材料开辟了途径。含硼二元团簇结构、性质及结构规则和性质变化规律的研究对深入理解相关宏观物质的结构及性质具有重要的指导意义。针对本论文研究内容，以下工作还有待开展：

1.多夹心三明治型线性结构及一维分子线往往表现出独特的电、磁性质。本论文关于以无机苯类似物 D_{3h} 对称性的 $B_3O_3(BO)_3$ 与 $B_3O_3H_3$ 作为配体的研究，本论文仅对其半夹心、夹心和三层夹心的化合物进行了研究。下一步，以无机苯类似物 D_{3h} $B_3O_3(BO)_3$ 与 $B_3O_3H_3$ 作为配体多夹心三明治型线性结构及一维分子线的研究将逐步展开。

2.基于对芳香性的具有双链结构的共轭硼烯 $D_{2h} B_4H_2$, $C_{2h} B_8H_2$ 和 $C_{2h} B_{12}H_2$ 的研究，深入探讨双环管状 B_{2n} ($n=10, 12, 16$ 等)簇及双链相互交织结构的 α -boron sheets 和 snub-boron sheets 的稳定性与芳香性的具有双链结构的共轭硼烯单元间的关系。同时，以此为基础预测、分析更多的硼纳米材料。

3.金纳米簇作为高性能催化剂已应用于环境化学等重要领域的许多化学反应中，如以 CO_2 、 CO 为原料利用氢化反应制备甲醇、卤化物的降解及碳氢化合物的燃烧等。基于对含双碳的碳金二元团簇 $C_2Au_n^+$ ($n=1,3,5$)和 C_2Au_n ($n=2,4$)的结构和结构规则的研究，可设计含金催化剂和纳米材料，进一步探讨其催化机理和性质。对以 BAu_4^- 作为结构单元形成 $LiBAu_4$ 及其它含有 $[BAu_4]$ 结构单元的晶体结构展开深入研究，通过 Material Studio 等程序，采用第一性原理对晶体的结构和性质进行研究。

参考文献

- [1] 王广厚.团簇的结构和奇异性质.物理学进展[J]. 1993,266,1-2.
- [2] E.W. Becker, K. Bier, W. Henkes, Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum[J]. *Z.Phys.* 1956,146,333-338.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F.Curl, R.E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318, 162-163.
- [4] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Solid C₆₀: a new form of carbon[J]. *Nature*, 1990, 347, 354-358.
- [5] A. F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀[J]. *Nature*, 1991, 350, 600-601.
- [6] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354, 56-58
- [7] O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoko, O. Fukunaga. High-Temperature Cubic Boron Nitride P-N Junction Diode Made at High Pressure[J]. *Science*, 1987,238,181-183.
- [8] M.I. Eremets, V.V. Struzhikin, H. Mao, R.J. Hemley. Superconductivity in Boron[J]. *Science*, 2001, 293,272-274.
- [9] R.B. King. Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules[J]. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1119-1152.
- [10] J. D. Kennedy. In *Advances in Boron Chemistry*, Siebert, W. Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K., 1997, 451.
- [11] T. D. McGrath, T. Jelinek, B. Stibr, P. M. Thornton, J. K. Kennedy. Macropolyhedral boron-containing cluster chemistry. Characterisation of rigid 77-atom [Pt(B₁₈H₂₀)₂]²⁻ dianion isomers and an unusual metallaborane homophilic interaction[J]. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 2543-2546.
- [12] W. Sauerwein, K. Hideghéty, D. Gabel, R. L. Moss, European clinical trials. of boron neutron capture therapy for glioblastoma[J]. *Nucl. News.* 1998, 41, 54.
- [13] K. Haselberger, G. Pendl, H. Radner, In *Progress in Radio-Oncology*, H. D. Kogelnik, Ed.; Monduzzi Editore: Bologna, Italy, 1994, Vol.V, p 321.
- [14] J. A. Coderre, M. S. Makar, P. L. Micca, M. M. Nawrocky, D. D. Joel, D. N. Slatkin, Abstracts of the Fifth International Symposium on Neutron Capture Therapy for Cancer; Columbus, OH, 1992; p 26

- [15] K. Wade. *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London, 1971.
- [16] K. Wade, G. A. Olah, R. E. Williams. In *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, 1991.
- [17] Wade, K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry[J]. *Nucl. News* 1998, 41, 54
- [18] Olah, G. A., Wade, K., Williams, R. E., *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, 1991
- [19] M. J. S. Dewar, M. L. McKee. Ground states of molecules. 54. MNDO study of carboranes[J]. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2662-2672.
- [20] J. J. Ott, B. M. Giamrc. Predictions of relative stabilities among series of carborane isomers by the criterion of topological charge stabilization[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4303-4308.
- [21] J. J. Ott, B. M. Giamrc. Optimized Structures and Relative Stabilities of the Carboranes from *Ab Initio* Calculations[J]. *Comput. Chem.* 1986, 7, 673-692.
- [22] D. Bartow. Systematization and structures of the boron hydrides[J]. *Adv V Chem Ser*, 1961,5,32-35
- [23] W. Dilthey. über die Konstitution des Wassers. Z [J]. *Angew. Chem.*, 1921,34,596.
- [24] W. C. Price, The Absorption Spectrum of Diborane[J]. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 894-902.
- [25] S. H. Bauer. The Structure of Diborane[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937,59, 1096-1103
- [26] S.J. Daniel and N.L. William. X - Ray Evidence for Bonding Electrons in Diborane Evidence for Bonding Electrons in Diborane[J]. *J. Chem. Phys.* 1969,51, 3133-3134.
- [27] (a) H.C. Longuet-Higgins. Some Studies in Molecular Orbital Theory III. Substitution in Aromatic and Heteroaromatic Systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 1949,46,283-291. (b) W.H. Eberhardt, B. Crawford, W.N. Lipscomb. The Valence Structure of the Boron hydrides[J]. *J. Chem. Phys.*, 1954,22,989-1001. (c) W.N. Lipscomb. *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press: New, 1998.
- [28] M. A. Vincent, H. F. Schaefer. Diborane B₂H₄: the boron hydride analog of ethylene[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5677-5680.
- [29] S. X. Tian. *Ab Initio* and Electron Propagator Theory Study of Boron Hydrides[J]. *J. Phys. Chem. A.* 2005, 109, 5471-5480.

- [30] A. Ricca; C. W. Bauschlicher. The structure and stability of B_nH^+ clusters[J]. *J. Chem. Phys.* 1997, **106**, 2317-2322.
- [31] L. A. Curtiss; J. A. Pople. Theoretical study of $B_2H^+_3$, $B_2H^+_2$, and B_2H^+ [J]. *J. Chem. Phys.* 1989, **91**, 4809-4812.
- [32] J. F. Dias; G. Rasul; P. R. Seidl; G. K. Surya Prakash; G. A. Olah. Structures and Stabilities of $B_2H_{2n}^{2+}$ Dications ($n = 1-4$)[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 7981-7984.
- [33] (a) M. L. McKee; Z. X. Wang; P. v. R. Schleyer. Ab Initio Study of the Hypercloso Boron Hydrides B_nH_n and $B_nH_n^-$. Exceptional Stability of Neutral $B_{13}H_{13}$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 4781.
- (b) P. v. R. Schleyer; G. Subramanian; A. Dransfeld. Decisive Evidence for Nonclassical Bonding in Five-Vertex *closo*-Boranes, $X_2B_3H_3$, $X = N, CH, P, SiH, BH$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 9988-9989.
- [34] H. J. Zhai, L. S. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev. Gold Apes Hydrogen. The Structure and Bonding in the Planar $B_7Au_2^-$ and B_7Au_2 Clusters[J]. *J. Phys Chem. A* 2006, **110**, 1689-1693.
- [35] A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev, H.J. Zhai, L.S. Wang. All-Boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry[J]. *Coord. Chem. Rev.* 2006, **250**, 2811-2866.
- [36] A.N. Alexandrova, E. Koyle, A.I. Boldyrev. Theoretical Study of Hydrogenation of Doubly-Aromatic B_7^- [J]. *J. Mol. Model.* 2006, **12**, 569-576.
- [37] H. L. Yu; R. L. Sang; Y. Y. Wu. Structure and Aromaticity of $B_6H_5^+$ Cation: A Novel Borohydride System Containing Planar Pentacoordinated Boron[J]. *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 3382-3386.
- [38] N. G. Szwacki; V. Weber, C. J. Tymczak. Aromatic borezene[J]. *J. Nanoscale Res. Lett.* 2009, **4**, 1085-1089.
- [39] H. Bai, S.D. Li. Hydrogenation of B_{12}^{0-} : A Planar-to-Icosahedral Structural Transition in $B_{12}H_n^{0-}$ ($n=1-6$) Boron Hydride Clusters[J]. *J. Clust. Sci.*, 2011, **22**, 525-535.
- [40] Sergeeva A P, Zubarev D Y, Hua-jin Zhai, Boldyrev A I, Lai-sheng Wang, A Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : An All-Boron Naphthalene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. **130**. 7244-7246

- [41] Q. Chen, S.D. Li. π -Aromatic $B_{16}H_6$: A Neutral Boron Hydride Analogue of Naphthalene[J]. *J. Clust. Sci.*, 2011, **22**, 513-523.
- [42] Q. Chen, H. Bai, J.C. Guo, C.Q. Miao, S.D. Li. Perfectly planar concentric π -aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20620-20626.
- [43] Y. Ohishi, K. Kimura, M. Yamaguchi, N. Uchida, T. Kanayama. Formation of hydrogenated boron clusters in an external quadrupole static attraction ion trap[J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 124304-12310.
- [44] H.J. Zhai, S. D. Li, L.S. Wang. Boronyls as key structural units in boron oxide clusters: $B(BO)_2^-$ and $B(BO)_3^-$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9254-9255.
- [45] S.D. Li, H.J. Zhai, L.S. Wang. $B_2(BO)_2^{2-}$ -diboronyl diborene: A linear molecule with a triple boron-boron bond[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2573-2579.
- [46] W.Z. Yao, J.C. Guo, H.G. Lu, S.D. Li. $T_d B(BO)_4^-$: A tetrahedral boron oxide cluster analogous to boron hydride $T_d BH_4^-$ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2561-2564
- [47] Y.D. Zubarev, A.I. Boldyrev, J Li, H.J. Zhai, L.S. Wang. On the Chemical Bonding of Gold in Auro-Boron Oxide Clusters Au_nBO^- ($n = 1-3$)[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1648-1658.
- [48] M.F. Zhou, N. Tsumori, Z. Li, K. Fan, L. Andrews, Q. Xu. OCBBCO: A Neutral Molecule with Some Boron-Boron Triple Bond Character[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 12936-12937.
- [49] M.F. Zhou, L. Jiang, Q. Xu. C=C Double- and Triple-Bond Formation from Reactions of B Atoms with CO: Experimental and Theoretical Characterization of OBBCCO and OBCCBO Molecules in Solid Argon[J]. *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 5817-5822.
- [50] A.M. McAnoy, S. Dua, D. Schroder, J.H. Bowie, H. Schwarz. The Formation of CCBO and $[CCBO]^+$ from $[CCBO]^-$ in the Gas Phase: A Joint Experimental and Theoretical Study[J]. *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**, 1181-1187.
- [51] A.M. McAnoy, S. Dua, D. Schroder, J.H. Bowie, H. Schwarz. Generation of Neutral CCCCBO in the Gas Phase from $[CCCCBO]^-$ and Rearrangement of Energized CCCCBO to OCCCCB: A Joint Experimental and Theoretical Investigation[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2426-2430.

- [52] M.L. Drummond, V. Meunier, B.G. Sumpter. Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**,6539-6551.
- [53] S.D. Li, J.C. Guo, G.M. Ren. Density functional theory investigations on boronyl-substituted ethylenes $C_2H_{4-m}(BO)_m$ ($m = 1-4$) and acetylenes $C_2H_{2-m}(BO)_m$ ($m = 1, 2$)[J]. *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, 2007, **821**,153-159.
- [54] J.W. Lauher, K. Wald. Synthesis and structure of triphenylphosphine gold dodecacarbonyl tricobaltiron ($[FeCo_3(CO)_{12}AuPPh_3]$): a trimetallic trigonal-bipyramidal cluster. Gold derivatives as structural analogs of hydrides[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981,**103**,7648-7650.
- [55] K.P. Hall, D.M.P. Mingos. International Tables for X-ray Crystallography[J]. *Prog Inorg Chem*, 1984,**32**,237-325.
- [56] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Muller, H. Schmidbaur. Synthesis, Structure, and Bonding of the Cation $[((C_6H_5)_3PAu)_5C]$ [J]. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989,**28**,463-465.
- [57] J. Li, P. Pyykko. Structure of tetrakis (phosphine) nitride- or -phosphinidyne or arsinidyneultragold (1+): T_d or C_{4v} [J]. *Inorg. Chem*, 1993,**32**,2630-2634.
- [58] A. Grohmann, H. Schmidbaur. Electron-deficient bonding at pentacoordinate nitrogen[J]. *Nature*, 1990,**345**,140-142.
- [59] P. Pyykko, Y. Zhao. Relativistic pseudopotential calculation of bonding trends in XAu_{m+n} clusters ($X=B-N, Al-S; n=4-6$)[J]. *Chem Phys Lett*, 1991,**177**,103-106.
- [60] W.Z. Yao, D.Z. Li, S.D. Li. Bridging Gold: B-Au-B Three-Center -Two-Electron Bonds in Electron-Deficient $B_2Au_n^{-0}$ ($n=1, 3, 5$) and Mixed Analogues[J]. *J. Comp. Chem.*, 2011,**32**,218-225.
- [61] A. Stock. Hydrides of Boron and Silicon. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
- [62] A. Stock. C. Massanez. Die Dichte des Phosphordampfes[J]. *Chem. Ber*, 1912,**45**,3527-3539.
- [63] (a) Flurry R F. Jr Quantum Chemistry-An introduction. Prentice-Hall, Inc. London, 1983. (b) Barden C J, Schaefer H F. III Quantum Chemistry in the 21st century[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, **72**: 1405-1423.
- [64] (a) Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev B*, 1964, **136**:

- 864-867. (b) Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. *Phys Rev A*, 1965, **140**: 1133-1136.
- [65] R. Hoffmann. Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry[J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982,**21**,711-724.
- [66] D.Y. Zubarev, A.I. Boldyrev. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning[J]. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**,5207-5217.
- [67] (a) D Y Zubarev, A I Boldyrev, Revealing intuitively assessable chemical bonding patterns in organic aromatic molecules via adaptive natural density partitioning[J]. *J. Org. Chem.*, 2008. **73**(23). 9251-8; (b) D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Deciphering Chemical Bonding in Golden Cages[J]. *J. Phys. Chem. A.*, 2009, **113**, 866-868; (c) Q. Chen, H. Bai, J.C. Guo, C.Q. Miao, S.D. Li. Perfectly planar concentric π -aromatic $B_{18}H_3^-$, $B_{18}H_4$, $B_{18}H_5^+$, and $B_{18}H_6^{2+}$ with [10]annulene character[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,**13**,20620-20626.
- [68] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold[J]. *Catal. Today*. 1997, **36**, 153-166.
- [69] F.F. Fan, A.J. Bard. An Electrochemical Coulomb Staircase: Detection of Single Electron-Transfer Events at Nanometer Electrodes[J].*Science*, 1997, **277**,1791-1793.
- [70] A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray. Monolayer-Protected Cluster Molecules[J]. *Acc. Chem. Res.* 2000,**33**,27-36.
- [71] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin, Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticle[J]. *Science*, 1997,**277**,1078-1081.
- [72] M. Valden, X. Lai, Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties[J]. *Science*,1998,**281**,1647-1650.
- [73] P. Pyykko. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 3573 and references therein.
- [74] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1999.
- [75] B. Kiran, X. Li, H.J. Zhai, L. F. Cui, L.S. Wang. $SiAu_4$: Aurosilane[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 2125-2129.
- [76] X. Li, B. Kiran, L.S. Wang. Gold as Hydrogen. An Experimental and Theoretical Study of the Structures and Bonding in Disilicon Gold Clusters $Si_2Au_n^-$ and Si_2Au_n (n

- =2 and 4) and Comparisons to Si_2H_2 and Si_2H_4 [J]. *J. Phys. Chem. A* 2005, **109**, 4366-4374.
- [77] B. Kiran, X. Li, H.J. Zhai, L.S. Wang. Gold as hydrogen. Structural and electronic properties and chemical bonding in $\text{Si}_3\text{Au}_3^{+0/-}$ and comparisons to $\text{Si}_3\text{H}_3^{+0/-}$ [J]. *J. Chem. Phys.* 2006, **125**, 133204-1-7.
- [78] H.G. Lu. In GXYZ Ver 1.0, A Random Cartesian Coordinates Generating Program; Shanxi University: Taiyuan, 2008.
- [79] (a) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys. Rev. B*, 1988,**37**:785-789.
(b) A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J. Chem. Phys.*, 1993,**98**,5648-5652.
- [80] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865-3868.
- [81] G.E. Scuseria, H.F. Schaefer. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)?[J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**,3700-3703.
- [82] (a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss. Energy - adjusted *ab initio* pseudopotentials or the first row transition elements[J]. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**,866-872. (b) J.M. L. Martin, A. Sundermann. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe[J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**,3408-3420.
- [83] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison. Electron affinities of the first - row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**,6796-6806.
- [84] F. David, A. D. David. Heats of Formation of Simple Boron Compound[J]. *J. Phys. Chem. A* 1998,**102**,7053-7059.
- [85] W.E. Palke, W.N. Lipscomb. Molecular SCF Calculations on CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , BH_3 , B_2H_6 , NH_3 , and HCN [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2384-2393.
- [86] M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-U. Wirthwein, J. B. Collins, P.V. R. Schleyer. Molecular orbital study of tetrahedral, planar, and pyramidal structures of the isoelectronic series BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , AlH_4^- , SiH_4 , and PH_4^+ [J]. *J. Am. Chem.*

- Soc.* 1980, **102**, 2263-2268.
- [87] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M.M. Kappes. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations[J]. *J. Chem. Phys.* 2002, **117**, 6982-6990.
- [88] (a) Pyykk, P.; Riedel, S.; Patzschke, M. Triple-Bond covalent radii[J]. *Chem Eur J* 2005, **11**, 3511-3520; (b) Pyykko, P.; Atsumi, M. Molecular double-bond covalent radii for elements Li–E112[J]. *Chem Eur J* 2009, **15**, 12770-12779.
- [89] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold. NBO 5.0; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2001.
- [90] X. Li, B. Kiran, L.S. Wang. Gold as Hydrogen. An Experimental and Theoretical Study of the Structures and Bonding in Disilicon Gold Clusters Si_2Au_n^- and Si_2Au_n ($n = 2$ and 4) and Comparisons to Si_2H_2 and Si_2H_4 [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 4366-4374.
- [91] H.J. Zhai, L.S. Wang, D.Y. Zubarev, A.I. Boldyrev. Gold Apes Hydrogen. The Structure and Bonding in the Planar B_7Au_2^- and B_7Au_2 Clusters[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1689-1693.
- [92] D.Z. Li, S.D. Li. An *Ab Initio* Theoretical Investigation on the Geometrical and Electronic Structures of $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$) Clusters[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2011, **111**, 4418-4424.
- [93] Largo A., Barrientos C. A theoretical study of the C_2H , C_2F and C_2Cl radicals and their positive ions[J]. *J. Chem. Phys.* 1989, **138**, 291-301.
- [94] K. Lammertsma, T. Ohwada. Three-Center, Two-Electron Systems. Origin of the Tilting of Their Substituents[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 7247-7254.
- [95] G. Stefan, W. Patrick, F. Filip, A. Reinhart, M. K. Manfred. Structures of small gold cluster cation (Au_n^+ , $n < 14$): Ion mobility measurements versus density functional calculations[J]. *J. Chem. Phys.* 2002, **116**, 4094-4101.
- [96] S. Zhao, Y. L. Ren, J. J. Wang, W. P. Yin. Density Functional Study of Hydrogen Binding on Gold and Silver–Gold Clusters[J]. *J. Phys. Chem. A* 2010, **114**, 4917-4923.

- [97] Y. Liu, D. W. Shao, X. C. Xian. Theoretical study of aromaticity in small hydrogen and metal cation clusters X_3^+ ($X=H, Li, Na, K,$ and Cu)[J]. *Int. J. Quant. Chem.* 2007, **107**, 722-728.
- [98] R. W. A. Havenith, F. D. Proft, P. W. Fowler, P. Geerlings. σ -Aromaticity in H_3^+ and Li_3^+ Insights from ring-current maps[J]. *J. Chem. Phys. Lett.* 2005, **407**, 391-396.
- [99] K Wolinski, J F Hilton, and P Pulay, Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990. **112**. 8251-8260.
- [100](a) H Fallah-Bagher-Shaidaei, C S Wannere, C Corminboeuf, R Puchta, P R Schleyer, Which NICS Aromaticity Index for Planar p Rings Is Best?[J] *Org. Lett.*, 2006. **8**(5). 863-866.(b) P R Schleyer, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): A Simple and Efficient Aromaticity Probe[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**. 6317-6318.
- [101] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelfinger, A. R. Katritzky. Aromaticity – A Theoretical Concept of Immense Practical Importance[J]. *J. Tetrahedron*, 2000, **56**, 1783-1796.
- [102] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes. The Structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations[J]. *J. Chem. Phys.* 2002, **117**, 6982-6990.
- [103] J. Li, X. Li, H.J. Zhai; L.S. Wang. Au_{20} : A Tetrahedral Cluster[J]. *Science* 2003, **299**, 864-867.
- [104] (a) A.N. Alexandrova; A.I. Boldyrev; Y.J. Fu; X.B. Wang; L.S Wang. Structure of the $Na_xCl_{x+1}^-$ ($x=1-4$) Clusters via *Ab Initio* Genetic Algorithm and Photoelectron Spectroscopy[J]. *J. Chem. Phys.* 2004, **121**, 5709-5719.
(b) A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev. Search for the $Li_n^{0+/1-}$ ($n=5-7$) Lowest-Energy Structures Using the *ab Initio* Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA). Elucidation of the Chemical Bonding in the Lithium Clusters[J]. *J Chem Theory and Comput.* 2005, **1**, 566.
- [105] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H.J. Zhai, A. I. Boldyrev, L.S. Wang. A Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : An All-Boron Naphthalene[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7244-7246.

- [106] W. Huang, A.P. Sergeeva, H.J. Zhai, B.B. Averkiev, L.S. Wang, A.I. Boldyrev. A Concentric Planar Doubly π Aromatic B_{19}^- Cluster[J]. *J. Nature. Chem.* 2010, **2**, 202-206.
- [107] S. Sahu, A. Shukla. Probing Aromaticity of Borozene Through Optical and Dielectric Response: A Theoretical Study[J]. *Nanoscale Res. Lett.* 2010, **5**, 714-719.
- [108] (a) M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch. MP2 energy evaluation by direct methods[J]. *Chem. Phys. Lett.* 1988, **153**, 503-506.
(b) M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople. A direct MP2 gradient method[J]. *Chem. Phys. Lett.* 1990, **166**, 275.
- [109](a) B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions[J]. *Nature*, 1994, **371**, 683-686. (b) A. Becke, K. Edgecombe. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397-5403.
- [110] (a) M.E. Casida; C. Jamorski; K.C. Casida; D.R. Salahub. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold[J]. *J. Chem. Phys.* 1998, **108**, 4439-4449. (b) R.E. Stratmann; G.E. Scuseria; M.J. Frisch. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules[J]. *J. Chem. Phys.* 1998, **109**, 8218-8224.
- [111] M. J. Frisch, et al. Gaussian 03, revision, A. 1; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [112] Z.H. Zhai, L.S. Wang, A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev, V.G. Zakrzewski. E. Steiner, P.W. Fowler. A Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Study of B_3^- and B_4^- Anions and Their Neutrals[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 9319-9328.
- [113] H.J. Zhai, A.N. Alexandrova, K.A. Birch, A.I. Boldyrev, L.S. Wang. Hepta- and Octa-Coordinated Boron in Molecular Wheels of 8- and 9-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 6004-6008.
- [114] H.J. Zhai, L.S. Wang, A.N. Alexandrova, A.I. Boldyrev. On the Electronic Structure and Chemical Bonding of B_5^- and B_5 by Photoelectron Spectroscopy and *Ab Initio* Calculations[J]. *J. Chem. Phys.* 2002, **117**, 7917-7924.
- [115] H.J. Zhai, L.S. Wang. Probing the Electronic Structure and Aromaticity of

- Pentapnictogen Cluster Anions Pn_5^- (Pn = P, As, Sb, and Bi) Using Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 5600-5606.
- [115] J.C.Santos, J.Andres, A.Aizman, P. Fuentealba, An Aromaticity Scale Based on the Topological Analysis of the Electron Localization Function Including σ and π Contributions[J]. *J. Chem. Theor. Comput.* 2005,**1**,83-86.
- [116] A.N. Alexandrova, H.J. Zhai, L.S. Wang, A.I. Boldyrev. Molecular Wheel B_8^{2-} as a New Inorganic Ligand. Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Characterization of LiB_8^- [J]. *Inorg. Chem.* 2004,**43**,3552-3554.
- [117] (a) P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H.-J. Jiao and N. J. R. E. Hommes, Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J] *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6317-6318; (b) P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin and O. Malkina, An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties [J] *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 12669-12670.
- [118](a) A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**,3098-3100.
- (b) J.P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas[J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**,8822-8824.
- [119] H.J. Zhai, L.M. Wang, S.D. Li, L.S. Wang. Vibrationally-Resolved Photoelectron Spectroscopy of BO^- and BO_2^- : A Joint Experimental and Theoretical Study[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1030-1035.
- [120] W.Z. Yao, J.C. Guo, H.G. Lu, S.D. Li. $\text{D}_{\text{oh}} \text{B}_2(\text{BS})_2^{-2-}$ and $\text{T}_d \text{B}(\text{BS})_4^-$: Boron Sulfide Clusters Containing BB Multiple Bonds and B- Tetrahedral Centers[J]. *Int. J. Quant. Chem.*, 2010, **110**, 2689-2696.
- [121] T. P. Fehlner, W.S. Koski. The Dissociation of BH_3CO into BH_3 and CO [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, 409-413.
- [122] A. B. Burg, Y.C. Fu. Kinetics of the Decomposition of $\text{BH}_3 \text{PF}_3$ and Related Compounds. A Revised Estimate of the Dissociation Energy of Diborane[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, **88**, 1147-1151.
- [123] C.W. Bock, M. Trachtman, C. Murphy, B. Muschert, G.J. Mains. *Ab initio* molecular orbital study of boron, aluminum, gallium mu.-hydrido-bridged

- hexahydrides[J]. *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 2339-2344.
- [124] V. Barone, L. Orlandini, C. Adamo. Density Functional Study of Diborane, Dialane, and Digallane [J]. *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 13185-13188.
- [125] J.A. Tossell, J.H. Moore. 2D ^{13}C -coupled HMQC-ROESY: a probe for NOEs between equivalent protons [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 1115-1117.
- [126] L. Barton, F.A. Grimm, R.F. Porter. Boroxine: A Simplified Preparation[J]. *Inorg. Chem.* 1966, **5**, 2076-2078.
- [127] W. Harshbarger, G. Lee, R.F. Porter, S.H. Bauer. Structure of borazine[J]. *Inorg. Chem.* 1969, **8**, 1683-1689.
- [128] P.W. Fowler, E. Steiner. Ring Currents and Aromaticity of Monocyclic π -Electron Systems C_6H_6 , $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, $\text{B}_3\text{O}_3\text{H}_3$, $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$, C_5H_5^- , C_7H_7^+ , $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$, and C_6F_6 [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 1409-1413.
- [129] J.J. Engelberts, R.W.A. Havenith, J.H. van Lenthe, L.W. Jenneskens, P. Fowler. The Electronic Structure of Inorganic Benzenes: Valence Bond and Ring-Current Descriptions[J]. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5266-5272.
- [130] C.H. Chakg, R.F. Porter, S.H. Baler. Molecular structure of boroxin, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, determined by electron diffraction[J]. *Inorg. Chem.* 1969, **8**, 1689-1693.
- [131] J.A. Tossell, P. Lazzeretti. Calculation of the structure, vibrational spectra, and polarizability of boroxine, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, a model for boroxol rings in vitreous B_2O_3 [J]. *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 1723-1724.
- [132] L.B. Krishna, D.M. George, D.L. Joseph, W.B. Charles. Thermodynamics of Boroxine Formation from the Aliphatic Boronic Acid Monomers $\text{R}-\text{B}(\text{OH})_2$ ($\text{R} = \text{H}$, H_3C , H_2N , HO , and F): A Computational Investigation[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 7785-7793.
- [133] L.Y. Zhu, J.L. Wang. *Ab Initio* Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Transition Metal-Borazine Molecular Wires[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 8767-8771.
- [134] H.J. Xiang, J.L. Yang, J.G. Hou, Q.S. Zhu. One-Dimensional Transition Metal-Benzene Sandwich Polymers: Possible Ideal Conductors for Spin Transport[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 2310-2314.
- [135] J.L. Wang, L.Y. Zhu, X.Y. Zhang, M.L. Yang. Size- and Shape-Dependent

- Polarizabilities of Sandwich and Rice-Ball Co_nBz_m Clusters from Density Functional Theory[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008,**112**,8226-8230.
- [136] J.L. Wang, P.H. Acioli, J. Jellinek. Structure and Magnetism of $\text{V}_n\text{Bz}_{n+1}$ Sandwich Cluster[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005,**127**,2812-2813.
- [137] Stuttgart RSC 1997 ECP basis sets used in this work and the related references therein can be obtained from <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
- [138] T. Yasuike, S. Yabushita. Ionization Energies and Bonding Scheme of Multiple-Decker Sandwich Clusters: $\text{M}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4533-4542.
- [139] P.v.R. Schleyer, B. Kiran, D.V. Simion, T.S. Sorensen. Does $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Complexation Reduce the Aromaticity of Benzene?[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2000,**122**, 510-513.
- [140] H. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu. One-Dimensional Transition Metal-Benzene Sandwich Polymers: Possible Ideal Conductors for Spin Transport[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006,**128**,2310-2314.
- [141] S. Sairam, P.P. Mallajosyula, K.P. Swapan. Organometallic vanadium-borazine systems: efficient one-dimensional half-metallic spin filters [J].*J. Mater. Chem.* 2009,**19**,1761-1766.

攻读博士学位期间取得的研究成果

1. **DA-ZHI LI**, SI-DIAN LI, An *Ab Initio* Theoretical Investigation on the Geometrical and Electronic Structures of $\text{BAu}_n^{-/0}$ ($n=1-4$) Clusters, **Int. J. Quant. Chem.**, 2011,111,4418-4424.
2. **DA-ZHI LI**, SI-DIAN LI, A Density Functional Investigation on C_2Au_n^+ ($n=1,3,5$) and C_2Au_n ($n=2,4,6$):from Gold Terminals,Gold Bridges, to Gold Triangles, **J. Clust. Sci.**, 2011,22,331-341.
3. **DA-ZHI LI**, HAI-GANG LU, SI-DIAN LI, Planar π -aromatic $\text{C}_{3h}\text{B}_6\text{H}_3^+$ and π -antiaromatic $\text{C}_{2h}\text{B}_8\text{H}_2$: boron hydride analogues of $\text{D}_{3h}\text{C}_3\text{H}_3^+$ and $\text{D}_{2h}\text{C}_4\text{H}_4$, **J. Mol. Model**, 2011, DOI 10.1007/s00894-011-1322-y.
4. **DA-ZHI LI**, QIANG CHEN, HAI-GANG LU, SI-DIAN LI, Double-Chain Planar $\text{D}_{2h}\text{B}_4\text{H}_2$, $\text{C}_{2h}\text{B}_8\text{H}_2$, and $\text{C}_{2h}\text{B}_{12}\text{H}_2$: Conjugated Aromatic Borenes, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2012, DOI 10.1039/c2cp40902j.
5. WEN-ZHI YAO, **DA-ZHI LI**, SI-DIAN LI, Bridging Gold: B-Au-B Three-Center -Two-Electron Bonds in Electron-Deficient $\text{B}_2\text{Au}_n^{-/0}$ ($n=1, 3, 5$) and Mixed Analogues, **J.Comp.Chem.**, 2011,32,218-225.

致 谢

本论文是在李思殿教授的悉心指导和亲切关怀下完成的，论文工作的点滴进展都凝结着老师的心血和智慧。老师严谨的治学态度、高尚的学术风格、渊博的学识、正直谦和的为人，都使我受益匪浅，将激励我终生。在此，向老师表示深深谢意！衷心地祝愿老师身体健康，万事如意。

本论文的实验工作多在忻州师院材料研究所完成，得到研究所任光明老师，郭谨昌、苗常青、陈强、白慧师兄师妹的无私帮助，在此向各位表示感谢。

分子所吕海港老师在软件安装和应用方面的帮助为论文的顺利完成提供了保证，在此表示感谢。感谢分子所的所有老师！

读博士期间，一直受到滨州学院许多领导和同事的理解、关心和支持，并为我创造了较好的学习和科研条件，在此表示感谢。

最后还要感谢我的家人多年来对我学业的关心、鼓励和支持。特别感谢我的爱人和女儿。

衷心感谢所有给予我鼓励、关心、支持和帮助的人们，深深地祝福他们。

李大枝
2012年6月

个人简历及联系方式

个人简况:

姓名: 李大枝 性别: 女 出生年月: 1971.05 籍贯: 山东省滨州市

个人简历:

2008 年~2012 年 山东大学分子科学研究所 无机化学专业, 攻读博士学位, 师从李思殿教授

2004 年~2012 年 山东省滨州学院 化学与化工系 教师

2001 年~2004 年 山东大学化学与化工学院 无机化学专业 攻读硕士学位, 师从孙思修教授

1992 年~2001 年 中学化学教师

1990 年~1992 年 滨州师范专科学校 化学系 化学专业 学习

工作去向: 山东省 滨州学院

联系方式:

电话: 0543 3195016

电子邮箱: ldz005@126.com

承 诺 书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

作者签名：李大枝
2002年6月15日

学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：李大枝

导师签名：

2012年6月15日

