

山西大学

2013 届博士学位论文

硼氧与碳氧二元微团簇研究

作者姓名	郭谨昌
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	2010 年 9 月至 2013 年 12 月

二〇一三年十二月

Thesis for Doctor's degree, Shanxi University, 2013

Investigations on Small Boron Oxide and
Carbon Oxide Binary Clusters

Student Name	Jin-Chang Guo
Supervisor	Prof. Si-Dian Li
Major	Inorganic Chemistry
Specialty	Computational Chemistry
Department	Institute of Molecular Science
Research Duration	2010.09-2013.12

December, 2013

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：

20 年 月 日

山西大学学位论文版权使用授权书

论文《硼氧与碳氧二元微团簇研究》系分子科学研究所学院无机化学专业郭谨昌（作者姓名）在山西大学攻读博士学位而完成的作品。

本学位论文作者完全了解山西大学有关收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子本；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其他手段保存论文；同意学校向国家有关部门或机构提交论文的印刷本。

学位论文作者签名：

年 月 日

.....

经指导教师同意，本学位论文属于（请在以下相应方框内打“√”）

1、保密☐，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密☐

指导教师签名		学位论文作者签名	
解密时间	年 月 日		

目 录

中 文 摘 要.....	i
ABSTRACT.....	iv
第一章 前言.....	1
1.1 硼氧团簇的研究概况.....	1
1.2 碳氧团簇的研究概况.....	8
1.3 论文课题的选择、目的和内容.....	11
第二章 理论基础和计算方法.....	14
2.1 分子轨道理论.....	14
2.2 从头算理论.....	16
2.3 密度泛函理论.....	17
2.4 与本论文相关的程序及具体理论方法.....	18
2.4.1 异构体全局搜索.....	18
2.4.2 结构优化和频率计算.....	18
2.4.3 分子轨道分析.....	19
2.4.4 自然键轨道(NBO)分析.....	19
2.4.5 适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析.....	19
第三章 含 μ^1 -BO 和 μ^2 -BO 的 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 团簇.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 研究方法.....	21
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 实验光电子能谱.....	21
3.3.2 基态结构确定.....	23
3.3.3 分子轨道分析.....	30
3.3.4 AdNDP 分析.....	32
3.4 本章小结.....	34
第四章 含面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇 $B_6(BO)_7^-$	35
4.1 引言.....	35
4.2 理论方法.....	36
4.3 结果与讨论.....	36
4.3.1 结构特征.....	36

4.3.2 成键特征.....	38
4.3.3 可能的合成途径及绝热电子剥离能(ADE)、垂直剥离能(VDEs)...	43
4.4 本章小结.....	44
第五章 $C_nO_n^{-/0}(n=2-3)$团簇的结构和性质研究	45
5.1 引言.....	45
5.2 理论方法.....	45
5.3 结果与讨论.....	46
5.3.1 结构及稳定性.....	46
5.3.2 AdNDP 分析.....	48
5.3.3 ADE 和 VDEs.....	50
5.4 本章小结.....	52
第六章 $C_4O_4^{-/0}$ 团簇结构的理论和实验研究	54
6.1 引言.....	54
6.2 研究方法.....	55
6.2.1 理论方法.....	55
6.2.2 实验方法.....	55
6.3 结果与讨论.....	56
6.3.1 异构体搜索.....	56
6.3.2 结构及稳定性.....	58
6.3.3 ADE 和 VDEs.....	60
6.3.4 AdNDP 分析.....	62
6.4 本章小结.....	63
第七章 $C_nO_n^{-/0}(n=5,6)$团簇的结构和性质研究	64
7.1 引言.....	64
7.2 理论方法.....	64
7.3 结果与讨论.....	65
7.3.1 结构及稳定性.....	65
7.3.2 AdNDP 分析.....	68
7.3.3 ADE 和 VDEs.....	69
7.4 本章小结.....	71
第八章 $C_6O_6Li_6$ 及 $C_6S_6Li_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物	72

8.1 引言.....	72
8.2 理论方法.....	73
8.3 结果与讨论.....	74
8.3.1 几何结构.....	74
8.3.2 成键特征.....	76
8.3.3 热力学稳定性.....	78
8.3.4 红外光谱预测.....	79
8.4 本章小结.....	80
第九章 总结与展望.....	81
9.1 本论文主要结论.....	81
9.2 主要创新点.....	82
9.3 工作展望.....	83
参考文献.....	84
攻读博士学位期间取得的研究成果.....	103
致 谢.....	104
个人简况及联系方式.....	105
承 诺 书.....	106
山西大学学位论文版权使用授权书.....	107

Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract	iv
Chapter 1 General Introduction	1
1.1 Boron Oxide Binary Clusters.....	1
1.2 Carbon Oxide Binary Clusters.....	8
1.3 Research Topics, Goals and Main Contents.....	11
Chapter 2 Theoretical Basis and Calculation Method	14
2.1 Molecular Orbital Theory.....	14
2.2 Ab Initio Molecular Orbital Theory.....	16
2.3 Density Functional Theory.....	17
2.4 Relevant Theoretical Methods Used in This Thesis.....	18
2.4.1 Global Minimum Search.....	18
2.4.2 Structure Optimization and Frequency Analysis.....	18
2.4.3 Molecular Orbital Analysis.....	19
2.4.4 Natural Bonding Orbital (NBO) Analysis.....	19
2.4.5 Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP) Analysis.....	19
Chapter 3 $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$ Clusters with both μ^1-BO and μ^2-BO	21
3.1 Introduction.....	21
3.2 Methods.....	21
3.3 Results and Discussion.....	21
3.3.1 Experimental PES.....	21
3.3.2 The Structures of Ground States.....	23
3.3.3 Molecular Orbital Analysis.....	30
3.3.4 AdNDP Analysis.....	32
3.4 Conclusions.....	34
Chapter 4 $B_6(BO)_7^-$ Cluster with μ^3-BO	35
4.1 Introduction.....	35
4.2 Calculation Methods.....	36
4.3 Results and Discussion.....	36

4.3.1 Structural Characteristics.....	36
4.3.2 Bonding Characteristics.....	38
4.3.3 Possible Synthesis Pathways and ADE, VDEs.....	43
4.4 Conclusions.....	44
Chapter 5 The Structures and Properties of $C_nO_n^{-/0}$ (n=2,3) Clusters.....	45
5.1 Introduction.....	45
5.2 Calculation Methods.....	45
5.3 Results and Discussion.....	46
5.3.1 Structures and Stability.....	46
5.3.2 AdNDP Analysis.....	48
5.3.3 ADE and VDEs.....	50
5.4 Conclusions.....	52
Chapter 6 Theoretical and Experimental Studies on the Structures of $C_4O_4^{-/0}$ Clusters.....	54
6.1 Introduction.....	54
6.2 Methods.....	55
6.2.1 Calculation Methods.....	55
6.2.2 Experimental Methods.....	55
6.3 Results and Discussion.....	56
6.3.1 Isomer Search.....	56
6.3.2 Structures and Stability.....	58
6.3.3 ADE and VDEs.....	60
6.3.4 AdNDP Analysis.....	62
6.4 Conclusions.....	63
Chapter 7 The Structures and Properties of $C_nO_n^{-/0}$ (n=5,6) Clusters.....	64
7.1 Introduction.....	64
7.2 Calculation Methods.....	64
7.3 Results and Discussion.....	65
7.3.1 Structures and Stability.....	65
7.3.2 AdNDP Analysis.....	68
7.3.3 ADE and VDEs.....	69

7.4 Conclusions.....	71
Chapter 8 Transition-Mental Sandwich-type Complexes with C₆O₆Li₆ and C₆S₆Li₆ Ligands.....	72
8.1 Introduction.....	72
8.2 Calculation Methods.....	73
8.3 Results and Discussion.....	74
8.3.1 Geometric Structures.....	74
8.3.2 Bonding Characteristics.....	76
8.3.3 Thermodynamic Stabilities.....	78
8.3.4 Simulated IR Spectra.....	79
8.4 Conclusions.....	80
Chapter 9 Conclusions and Prospects.....	81
9.1 Main Conclusions.....	81
9.2 Main Innovative Points.....	82
9.3 Future Prospects.....	83
References.....	84
List of Publications.....	103
Acknowledgements.....	104
Personal Profiles.....	105
Letter of Commitment.....	106
Authorization Statement.....	107

中 文 摘 要

量子化学理论计算可以帮助人们研究团簇的结构、成键和性质,如果和实验相结合则可以确定团簇的全局极小结构。近年来,硼氧与碳氧二元微团簇受到学界广泛关注,并取得一系列进展。但它们电子和几何结构复杂,性质特殊,仍有许多问题需要进一步探讨。本文采用密度泛函理论和波函数方法(部分研究结合光电子能谱实验),对系列新颖的硼氧和碳氧二元微团簇的几何结构、成键特征、热力学稳定性及光谱性质等进行了系统研究,并借助 AdNDP 程序探讨这些团簇的成键本质。本文研究结果将帮助人们进一步认识硼氧和碳氧二元微团簇的结构规律和成键特征,并为后续实验和应用提供理论支持。

本论文主要研究内容如下:

1. 含端基 μ^1 -BO 及桥基 μ^2 -BO 的硼氧团簇 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$

采用密度泛函理论在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上,对 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 的结构、成键、性质等进行了研究,并结合光电子能谱实验数据,确定了 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 的基态结构。研究表明基态 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 实际就是 $B_2H_3^-$ 及 $B_3H_3^-$ 的硼羰基取代物 $C_{2v} B_2(BO)_3^- (^1A_1)$ 和 $C_s B_3(BO)_3^- (^2A')$ 。值得注意的是,在 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 的基态结构中都含有一个桥基 μ^2 -BO,它们是首例被实验和理论共同确定的桥基 μ^2 -BO 硼氧团簇。AdNDP 成键分析揭示桥 μ^2 -BO 与相邻的硼原子形成了离域三中心二电子(3c-2e)键,与 $B_2H_3^-$ 和 $B_3H_3^-$ 中的桥 H 类似,从而进一步确定了 BO/H 等瓣相似性。此外,用 TD-B3LYP 方法计算得到的 $B_5O_3^-$ 、 $B_6O_3^-$ 阴离子的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)都与光电子能谱实验结果良好吻合。之前文献报道的硼氧团簇中,硼羰基均以端基 μ^1 -BO 形式成键, μ^2 -BO 的发现将进一步拓展和丰富硼羰基化合物研究领域。

2. 含面基 μ^3 -BO 的 $B_6(BO)_7^-$

BO 和 H 作为端基和桥基的等瓣相似性已被理论和实验证实,而含面基 H 的化合物也早已被发现,但含面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇却未见文献报道。我们依据 BO/H 的等瓣相似性,采用密度泛函理论在 B3LYP/6-311+G(d)水平上,对含面基 μ^3 -BO 的多面体笼状硼氧团簇 $B_6(BO)_7^-$ 的结构和成键进行了理论研究。研究表明 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 的结构及稳定性与含面基 μ^3 -H 的 $C_{3v} B_6H_7^-$ 类似,均为势能面

上的真正极小和搜索发现的最低能量结构。更为重要的是, AdNDP 成键分析表明笼状 B_6X_7 ($X=BO, H$) 团簇中分别含有三个新颖的菱形 $B-B-B-B(\mu^3)$ 和 $B-B-B-H(\mu^3)$ 四中心二电子($4c-2e$)键, 该结果和 K.Hoffmann 等对 $C_{3v} B_6H_7^-$ 进行 AIM 拓扑分析得出的结论一致。此外, 我们还计算了这些稳定团簇阴离子的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs), 为进一步的光电子能谱实验提供理论依据。本工作对 $B_6(BO)_7^-$ 和 $B_6H_7^-$ 的理论研究将 BO 与 H 的等瓣相似性拓展至整个 $\mu^n-BO/H(n=1-3)$ 系列, 从而进一步丰富硼羰基化合物研究领域。

3. $D_{4h} C_4O_4^-$ 阴离子及中性团簇

CO 和 BO^- 为等电子体, 然而碳氧团簇的结构与硼氧团簇却有着较大差异。采用密度泛函理论在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上优化了两种电子态的 $D_{4h} C_4O_4^-$ 阴离子及四种电子态的中性结构, 并对优化的结构进行了 CCSD(T)单点能量计算。在理论研究的基础上, 我们结合光电子能谱实验对 $C_4O_4^-$ 阴离子及其中性团簇的基态结构进行了确定。研究表明: 阴离子基态为 $D_{4h} C_4O_4^- (^2A_{2u})$, 中性 C_4O_4 基态为三重态 $D_{4h} C_4O_4 (^3B_{1u})$, 实验得出的中性结构环呼吸振动频率为 $1810 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ 。复杂的电子结构使得 $C_4O_4^-$ 阴离子及中性团簇的基态结构在理论上一直存在争议, 各种理论方法得出的结论往往不一致, 我们采用光电子能谱实验和 CCSD(T)理论相结合的方式得到了可靠的结论, 从而解决了理论上争议多年的问题。

4. $C_nO_n^{-/0} (n=2,3,5,6)$ 团簇

采用密度泛函理论 B3LYP 方法、二级微扰方法 MP2 及耦合簇方法 CCSD(T) 在 aug-cc-pVTZ 基组水平上对 $C_2O_2^{-/0}, C_3O_3^{-/0}, C_5O_5^{-/0}$ 和 $C_6O_6^{-/0}$ 的结构和稳定性进行了研究, 理论预测了 $C_2O_2^{-/0}, C_3O_3^{-/0}, C_5O_5^{-/0}$ 和 $C_6O_6^{-/0}$ 的基态结构。 $C_2O_2^-$ 的基态为轻微畸变的 C_{2h} 构型, 而 C_2O_2 中性的基态结构则为完美的三重态线型结构; $C_3O_3^-$ 的基态为完美的正三角形(D_{3h})结构; $C_5O_5^-$ 阴离子及中性基态为完美的 D_{5h} 结构, 相应电子态分别为 $^2A_2'$ 和 $^1A_1'$; 而 $C_6O_6^-$ 阴离子及中性基态为轻微畸变的准平面 C_{2v} 结构, 相应电子态分别为 2A_1 和 1A_1 。在此基础上, 我们在 CCSD(T)//B3LYP 水平上探讨了它们的热力学稳定性, 发现 $C_nO_n (n=2,3,5,6)$ 中性团簇不稳定, 容易解离为自由的 CO 分子, 而 $C_nO_n^- (n=2,3,5,6)$ 因具有离域单电子而能够稳定存在, 其中环状结构中 $C_5O_5^-$ 稳定性最高。此外, 我们还理论预测了 $C_nO_n^- (n=2,3,5,6)$ 阴离子绝热剥离能 ADEs 和垂直剥离能 VDEs, 这些结果为进一步光电子能谱实验提供了理论依据。需要指出的是, 在我们的工作发表不久后,

Borden 和 Xue-Bin Wang 等合作采用理论和光电子能谱实验的方法确定了 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 的基态结构。他们报道的 $C_5O_5^-$ 阴离子和中性的基态结构(D_{5h} , $^2A_2''$ 和 $^1A_1'$)与我们的预测结果完全一致,实验测得的绝热剥离能 ADE 为 3.830 eV, 这与我们在 CCSD(T)//B3LYP 理论水平上预测的 3.780 eV 非常一致。实验测得的 $C_6O_6^-$ 绝热剥离能 ADE 为 3.785 eV,和我们 CCSD(T)水平上预测的 3.715 eV 也很一致。他们的实验结果进一步佐证了我们理论预测的可靠性。然而,他们理论研究得出的 $C_6O_6^-$ 阴离子基态为 D_{2d} , 我们得出的基态为 C_{2v} , 两者实际为等能量体 (-0.0004 kcal/mol), 另外我们在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上的结果表明 D_{2d} 为过渡态结构。 $C_6O_6^-$ 阴离子及其中性团簇的势能面极为平缓, 这些微弱差异应该是基组不同所引起。

5. 以 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物

对 C_6O_6 进行锂化即可得到和苯类似的 π 芳香性分子 $C_6O_6Li_6$ 。采用密度泛函理论 B3LYP 和 PBE1PBE 方法在 6-311+G(d)水平上, 理论研究了以 D_{6h} $C_6O_6Li_6$ 和 D_{6h} $C_6S_6Li_6$ 芳香性分子为配体的过渡金属夹心配合物 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 的结构和性质。研究发现, 完美的 D_{6d} $M(C_6S_6Li_6)_2$ 和轻微畸变的 D_{2d} $M(C_6O_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$) 为真正的极小结构。对配合物的分子轨道分析表明: 在这些新颖的过渡金属夹心配合物中, 过渡金属原子的 nd 轨道和配体之间存在强的 d- π 作用, 是该系列配合物稳定的主要因素。值得注意的是, 配体中 O 和 S 的孤对电子对配合物的稳定也有一定贡献。此外, 我们理论上探讨了以 $Cr(C_6H_6)_2$ 为原料通过配体交换反应制备该系列夹心配合物的可能性, 并预测了这些芳香性配体和稳定配合物的红外光谱, 为其进一步实验表征提供理论依据。这些过渡金属夹心配合物, 结构新颖, 成键独特, 有潜在的应用价值, 将进一步丰富配合物研究领域。

关键词: 硼氧团簇; 碳氧团簇; 密度泛函; 电子结构; 等瓣相似性

ABSTRACT

Quantum chemical theoretical calculations can help investigate the structures, bonding characteristics and properties of the clusters. Combined with the experiments, the global minima of the clusters can be determined. Recently, boron-oxide and carbon-oxide binary clusters have aroused wide attention and significant progresses have been achieved in these areas, but many questions remain to be answered due to their complicated electronic structures. Using the systematic density functional theory (DFT) and wave functional theory (WFT) investigation on the geometrical structure, electronic structures, bonding characteristics, thermodynamic stabilities and spectrum characteristics of boron-oxide and carbon-oxide binary clusters has been investigated in this thesis. The chemical bonding analyses of these novel clusters were also performed utilizing the adaptive natural density partitioning (AdNDP) method. It should be noted that some aspects of our research was performed using theoretical calculation in combination with the photoelectron spectroscopy (PES) experiments. The results of this thesis will help further understand the structural principles and bonding characteristics of these boron-oxide and carbon-oxide binary clusters and provide a theoretical basis for further experimental and applied researches. The main results are summarized as follows:

1. Terminal μ^1 -BO and Bridging μ^2 -BO in $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$

Density functional theory investigation has been performed on the geometrical and electronic structures, bonding characteristics and properties of $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$ at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations are combined to probe the structures and chemical bonding of two boron-rich oxide clusters, $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$, which are shown to be appropriately formulated as $B_2(BO)_3^-$ and $B_3(BO)_3^-$, respectively. The anion clusters are both found to possess a bridging μ^2 -BO group, as well as two terminal μ^1 -BO groups, analogous to $B_2H_3^-$ and $B_3H_3^-$, respectively. Similar to C_{2v} $B_2H_3^-$ and C_s $B_3H_3^-$, there are delocalized 3c-2e σ bonds in $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$, which further support the isolobal analogy between BO and H radicals. This finding advances the boronyl chemistry and

helps establish the isolobal analogy between boron-rich oxide clusters and boranes. BO has been limited to μ^1 -terminals in boron oxide clusters in previously studies, the combined theoretical and experimental discovery of $B_5O_3^-$ and $B_6O_3^-$ with both the terminal μ^1 -BO and bridging μ^2 -BO will further expand the field of boronyl complexes.

2. Face-Capping μ^3 -BO in $B_6(BO)_7^-$

Boron-oxide clusters containing the μ^1 -terminals and μ^2 -bridging BO groups have been determined by both theory and experiment. Polyhedral borane $[B_6H_7]^-$ with the face-capping μ^3 -H has also been investigated both theoretically and experimentally. However, to the best of our knowledge, there have been no experimental or theoretical investigations reported to date on clusters containing the face-capping μ^3 -BO group. Based on the BO/H isolobal analogy, a systematic DFT investigation has been performed on the possibility of face-capping μ^3 -BO in the C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ analogue of deltahedral *closo*- $B_6H_7^-$. The C_{3v} conformation of $B_6(BO)_7^-$ containing the face-capping μ^3 -BO group is found to be the true minimum at B3LYP/6-311+G(d) level. AdNDP analyses indicate that there are three novel delocalized 4c-2e σ -bonds of rhomboid B-B-B-B rings in $B_6(BO)_7^-$, analogous to polyhedral C_{3v} $B_6H_7^-$. Adiabatic and vertical electron detachment energies (ADEs and VDEs) and the symmetrical and asymmetrical stretching vibrational frequencies of $B_6(BO)_7^-$ and $B_6H_7^-$ monoanions are calculated to facilitate their future experimental characterizations. The presence of the $B_6(BO)_7^-$ and $B_6H_7^-$ clusters extends the BO/H isolobal analogy to the whole μ^n -BO/H series ($n=1,2$ and 3) and enriches the chemistry of boronyl.

3. $C_4O_4^-$ and C_4O_4 Clusters

Although CO is isoelectronic with BO^- anion, there are many differences between the carbon-oxide and boron-oxide clusters. Despite a seemingly simple appearance, cyclobutanetetraone (C_4O_4) has four low-lying electronic states. Determining the ground states of $C_4O_4^-$ and C_4O_4 theoretically has proved to be a considerable challenge and has remained largely unresolved to date. The structures of two $C_4O_4^-$ isomers and four C_4O_4 isomers with different electronic states have been optimized at B3LYP/aug-cc-pVTZ level. In order to determinate the energy order of these isomers,

the single point energies at the CCSD(T) level were also calculated. Combined with the photoelectron spectroscopy (PES) experiments, the ground states of $C_4O_4^-$ and C_4O_4 have been determined to be $^2A_{2u}$ and $^3B_{1u}$, respectively. The electron affinity (EA) and the vibrational frequency of the ring breathing mode are experimentally determined to be 3.475 ± 0.005 eV and 1810 ± 20 cm^{-1} , respectively. This work demonstrates again that low-temperature PES combined with theoretical calculations is a powerful approach that is capable of unraveling detailed electronic structure information of diradical species, which often possess many extremely close-lying electronic states.

4. $C_nO_n^{-/0}$ (n=2,3,5,6) Clusters

Comprehensive first-principles calculations on the geometrical and electronic properties of $C_nO_n^{-/0}$ (n=2,3,5,6) oxocarbons have been performed in this work. The ground state of C_2O_2 possesses the perfectly linear $D_{\infty h}$ $^3\Sigma^-$, while $C_2O_2^-$ appear to favor the slightly distorted C_{2h} 2A_u . The ground state of $C_3O_3^-$ has also been predicted to be D_{3h} $C_3O_3^-$ ($^2A_2''$). Both $C_5O_5^-$ monoanion and C_5O_5 neutral are found to possess perfect planar pentagonal structures at their ground states D_{5h} $C_5O_5^-$ ($^2A_2''$) and D_{5h} C_5O_5 ($^1A_2'$), while $C_6O_6^-$ and C_6O_6 appear to favor the slightly distorted quasi-planar C_{2v} $C_6O_6^-$ (2A_1) and C_{2v} C_6O_6 (1A_1), respectively. The ground states of C_nO_n neutrals (n=2,3,5,6) have been predicted to be unstable with respect to dissociation to n CO molecules. To evaluate the thermodynamic stabilities of $C_nO_n^-$ (n=2,3,5,6), we calculate the energy changes from $C_nO_n^-$ to nCO at CCSD(T)//B3LYP level. Different from C_nO_n neutrals, $C_nO_n^-$ (n=2-6) were found to be stable. In the cyclic monoanions, $C_5O_5^-$ appears to be the most favorable species in thermodynamics. In order to facilitate future photoelectron spectroscopy (PES) characterizations, the adiabatic detachment energies (ADEs) and low-lying vertical detachment energies (VDEs) of $C_nO_n^-$ (n=2,3,5,6) monoanions have been calculated at the coupled cluster level with triple excitations (CCSD(T)). It should be noted that, shortly after this report, Borden and Xue-Bin Wang et al. determined the ground states of $C_5O_5^-$ and $C_6O_6^-$ using the PES experiments combined with *Ab initio* calculations. They determined ground states of $C_5O_5^-$ and C_5O_5 to be D_{5h} $C_5O_5^-$ ($^2A_2''$) and D_{5h} C_5O_5 ($^1A_1'$), respectively, which are consistent with our report. The ADE of $C_5O_5^-$ is 3.830 eV in the

experimental the photoelectron spectroscopy (PES), which is consistent with 3.785 eV of our results at CCSD (T) //B3LYP level. For $C_6O_6^-$, the experimental ADE is 3.785 eV, also in line with our calculated result 3.715 eV. However, they theoretically determined the ground state to be $D_2 C_6O_6^-$, which is different from our results ($C_{2v} C_6O_6^-$). It's should be pointed out that the D_2 conformation was the transitional state at B3LYP/aug-cc-pVTZ level. It's true that the potential energy surface of $C_6O_6^-$ is very flat and its isomers including D_2 , D_{3d} , D_{6h} , C_{2v} conformations are practically isoenergetic with one another. Thus the small differences between us and Borden/Wang are mainly due to the different of basis sets.

5. Transition-Metal Sandwich Complexes with π -Aromatic $C_6X_6Li_6$ (X=O,S) Ligands

Lithiumization of C_6O_6 produces $C_6O_6Li_6$ which is analogouse to benzene in π aromaticity. The geometrical and electronic structures of a new class of transition-metal sandwich complexes $M(C_6X_6Li_6)_2$ (M=Cr, Mo, W; X=O, S) have been systematically investigated in this work at DFT B3LYP and PBE1PBE levels with the 6-311+G(d) basis set. Both the D_{2d} $M(C_6O_6Li_6)_2$ and D_{6d} $M(C_6S_6Li_6)_2$ (M=Cr, Mo, W) complexes are found to conform to the 18-electron rule and be stable in thermodynamics. Electrostatic interactions between the two interlaced $C_6X_6Li_6$ (X=O and S) ligands also contribute to the high stability of these sandwich complexes. Molecular orbital analyses indicate that effective d- π coordination bonds are formed between the partially filled *nd* atomic orbitals of transition-metals (Cr, Mo, W) and the π molecular orbitals of the $C_6X_6Li_6$ ligands (X=O, S). It's possible to synthesize these novel sandwich complexes through ligand exchange reactions in gas phases. The calculated infrared spectra of these complexes are also presented to facilitate their future experimental characterizations. These novel transition metal complexes with unusual bonding characteristics and potential applications could be targeted in future experiments, which should enrich the research field of sandwich complexes.

Key words: Boron-oxide clusters; Carbon-oxide clusters; Density functional theory; Electronic structure; Isolobal analogy

第一章 前言

团簇(clusters)主要指由两个及两个以上原子、分子或离子通过物理化学结合力组成相对稳定的微观聚集体^[1]。一般具有高熔点、高硬度、超导、润滑以及催化等特性,被广泛应用于无机化学、材料化学等领域中。此外,团簇在固体物理、分子物理等方面有重要作用^[2]。团簇的物理和化学性质随着所包含的原子数目而变化,通常它们具有特殊的电子结构。团簇科学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,当尺寸多大时就能形成宏观固体。团簇作为原子分子和宏观固体物质间的新层次,代表了凝聚态物质的初始状态。作为物理、化学两大学科的交汇领域,团簇研究涉及许多新奇的现象和过程,对于我们认识宏观凝聚态物质有着重要意义。团簇研究可以说是纳米材料研究的基础,也是材料科学发展的主要推动力之一。

近几十年来,随着量子理论方法及计算机技术的快速发展,人们可以采用精确的理论计算来确定微团簇的结构和性质,揭示其中的新颖成键行为,并预测或设计有特殊性能的新团簇。原子团簇特殊的结构和性质,及其潜在的应用前景,受到理论和实验研究者广泛关注。目前,团簇研究已成为现代物理、化学最活跃的研究领域之一。

硼和碳在元素周期表中紧邻,但二者的成键性质却显著不同。碳($C\ 2s^2 2p^2$)的价电子数与成键轨道数相同,而硼($B\ 2s^2 2p^1$)则是典型的缺电子体系。人们对于硼团簇、碳团簇及硼、碳的氢化物研究比较充分,但对其含氧化物的研究却相对不足。氧的孤对电子使得含氧团簇的结构变得比较复杂。近些年来,硼氧和碳氧团簇的相关研究激起了人们的极大兴趣,取得了一系列重要进展。这些研究成果不仅丰富了人们对硼氧和碳氧团簇结构及成键的认识,而且为进一步实验合成硼氧、碳氧化物及新材料奠定了基础。

1.1 硼氧团簇的研究概况

硼原子半径小,电离势高,具有缺电子性的原子结构特点决定了硼成键的复杂性。硼的第一电离势为 800.6 kJ/mol ,说明硼原子失去电子以离子键或金属键成键十分困难,硼主要以共价键形式存在。但由于其缺电子特性,硼无法满足全

部形成双电子共价键,硼原子必须以各种可能的成键方式满足其缺电子结构对电子的需求,从而使得硼的成键方式十分复杂。含硼团簇通常呈现多样性,而且分子结构往往与高碳原子簇有共轭关系,从而使得硼和掺杂硼原子簇在热电化学、绝缘体、高温半导体、耐火材料、高能量密度燃料及超导等领域中具有重要的应用价值。目前含硼原子簇的相关研究十分活跃,成为团簇研究中的热点之一^[3]。

硼通常被称为“亲氧”元素,与氧极易形成稳定性高的硼氧化物。硼氧化物(B_xO_y)是硼的自然存在形态,是最重要却相对廉价的硼化合物之一。硼燃烧的最终产物 B_2O_3 , 是硼氧化物的典型代表^[4]。 B_2O_3 难以形成晶体,通常呈玻璃态,含随机分布且依靠-O-桥连的 B_3O_3 六元环,多孔 B_2O_3 具有良好的吸附储氢性能。无论是基础研究还是材料应用,硼氧化物都具有十分广阔的前景,目前已被广泛地应用到高温半导体材料^[5]、储氢材料^[6]。目前人们对缺电子硼烷的研究无论是理论方面,还是实验方面都比较充分,而对硼氧化物结构和性质的认识却明显不足。

纯硼团簇 $B_3^- \sim B_{23}^-$ 阴离子已被理论和实验证实具有平面或准平面结构^[7-13], 硼团簇逐步氧化的过程中可得到一系列不同硼氧比例的硼氧团簇,这些团簇作为燃烧过程中的关键物质受到人们的广泛关注。但硼的缺电子性和氧的孤对电子使得硼氧二元团簇的电子和几何结构极为复杂,成为长期困扰化学研究者的难题。目前可以完全确定结构的硼氧团簇只有线性的 BO 、 BO_2 和 B_2O_2 及 V-形 B_2O_3 等少数微团簇^[14,15]。在对于硼氧团簇的早期研究工作中,研究者主要采用质谱^[16-19]、微波光谱^[20]、红外光谱^[21,22]、电子光谱^[23-31]、光电子能谱^[32,33]等方法,研究 BO ^[34,35]、 BO_2 ^[36,37]、 B_2O ^[38,39]、 B_2O_2 ^[40]、 B_2O_3 ^[41]、 B_3O_3 、 B_4O_5 ^[16]等十个原子以下的微团簇。

对于这些实验上很难精确测定的团簇,仅靠光谱实验无法得到正确的结论。近三十年来,量化理论和相关计算方法得到迅猛发展,理论研究可以获得和实验结果非常接近的结果。人们开始使用量化工具对硼氧化物的结构和性质进行研究,一方面对已有的实验结果进行验证,使人们对其结论有更深刻的认识,另一方面依据已有团簇的成键特征进行新团簇结构和性质的预测,为进一步实验提供指导和依据。最初的一些研究由于计算机的限制,主要集中于硼原子数少于三的硼氧微团簇^[42-57]。1993年,Nemukhin等人采用HF和MP2方法的方法对 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 等系列微团簇的结构和振动频率进行了深入研究,对优化的结构进行了自然键轨道(NBO)分析,此外他们还对 B_3O_3 的结构和稳定性进行了理论预

测^[58]。

近几年来,在硼氧团簇的结构和性质研究方面取得了系列重要进展。主要包括以下几个方面:

1. 提出了硼羰基(Boronyl)概念。

我们首先从硼羰基(Boronyl)概念的提出谈起。尽管很早就有人研究含 BO 的团簇或化合物,但真正将-BO 当作一个基团或官能团,进而将含-BO 基团的化合物作为一个研究新领域却始于 2005 年。

硼羰基概念的提出和羰基硼化合物的研究有关。2003 年,《美国化学会誌》(JACS)上刊登了关于芳香性环状羰基硼化合物(BCO)_n (n=2-7)的文章^[59],这些团簇完美的平面环状结构及新颖的芳香性引起了学界同行的关注。芳香性即意味着稳定性,这些芳香性的羰基硼化合物是否比其它的异构体更为稳定呢?2005 年李思殿课题组采用密度泛函理论(DFT)对 B_nC_nO_n (n=2-7)团簇的稳定性进行了研究,发现 C_n(BO)_n (n=2-7)在能量上比相应的 B_n(CO)_n (n=2-7)羰基硼团簇更稳定,且具有芳香性。C_n(BO)_n (n=2-7)中碳碳之间相互键合, -BO 以端基方式与碳相接,形成和 C_nH_n (n=2-7)完全类似的结构。该系列团簇中 BO 可以作为一个稳定基团存在,并且和 H 一样为σ-自由基,于是将其命名为硼羰基 (Boronyl)^[60],从而硼羰基化合物的结构和性质成为一个新的研究领域。

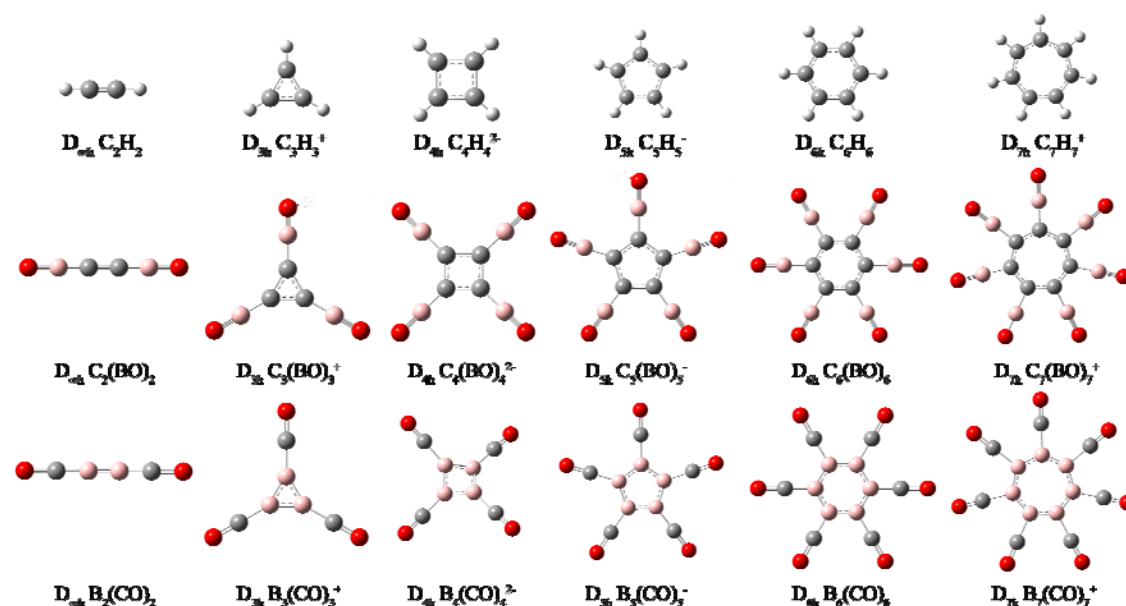


图 1.1 碳的硼羰基化合物 C_n(BO)_n, 羰基硼化合物 B_n(CO)_n 及碳烃 C_nH_n (n=2-7)。

Fig.1.1 Carbon boronyls compounds C_n(BO)_n, boron carbonyls compounds B_n(CO)_n compared with C_nH_n (n=2-7).

2. 发现并确定了 BO 与 H、CN 及 Au 的等瓣相似性。

BO 与 CN 为等电子体, 不难理解它们具有类似的成键特征。而 H, Au 含有未成对的 S 电子, 可以作为 σ -自由基形成相关的化合物。Si-Dian Li 课题组在研究 $C_n(BO)_n$ ($n=2-7$) 系列团簇时, 通过分子轨道分析, 发现 $C_n(BO)_n$ 实际上就是 C_nH_n 的硼羰基取代物, BO 和 H 应具有等瓣相似性。2007 年, 该课题组采用密度泛函理论系统研究了 $BO^{-/0}$, $(BO)_2^{-/0}$, $CN^{-/0}$, $(CN)_2^{-/0}$ 的结构及成键, 理论验证了 BO 与 CN 的等瓣相似性, 并且依据 BO/H 等瓣相似性探讨了 C_2H_2 , C_2H_4 的硼羰基类似物 $C_2(BO)_2$, $C_2(BO)_4$ 的结构和性质^[61]; 2009 年, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平上预测了具有和甲烷类似的完美四面体结构的 $T_d B(BO)_4$ ^[62]; 2011 年, 研究了系列笼状硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 的硼羰基类似物 $B_n(BO)_n^{2-}$ ($n = 5 \sim 12$)^[63]。

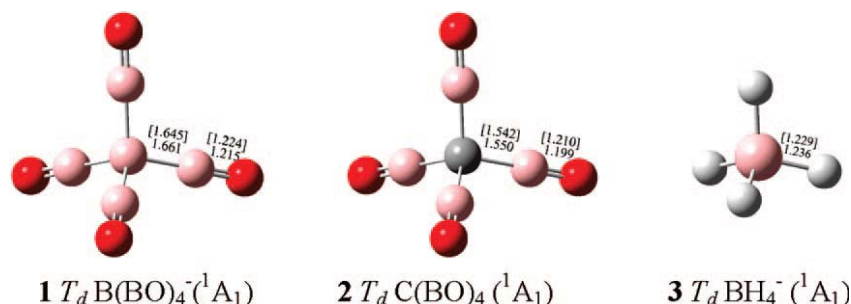


图1.2 B3LYP and [MP2]水平上优化的 $T_d BH_4^-$ 类似物 $T_d B(BO)_4^-$ 和 $T_d C(BO)_4$ 的基态结构。

Fig. 1.2 Ground-state structures of $T_d B(BO)_4^-$ anion compared with those of $T_d C(BO)_4$ and $T_d BH_4^-$ with bond lengths indicated at both B3LYP and [MP2] levels in angstroms.

3. 采用光电子能谱实验和理论研究相结合的方式确定了系列硼氧团簇。

对于气相团簇结构的确定, 单一的实验或理论方法都难以给出可靠的结果。目前最好的方法就是采用光电子能谱实验和量子理论计算相结合的方式。2007 年, Si-Dian Li 等与美国太平洋西北国家实验室、布朗大学 Lai-Sheng Wang 课题组合作, 采用密度泛函理论、从头计算方法和光电子能谱(PES)实验相结合的方法首先确定了最简单的含 $B \equiv O$ 三键 BO^- 阴离子团簇的结构, 研究了其电子跃迁和振动能级^[64]。随后他们在《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc.) 上连续报道了线型 $B(BO)_2^-$ 、平面三角形 $B(BO)_3^-$ ^[65]及线型 $[OB-B \equiv B-BO]^{-/2-}$ ^[66]的光电子能谱(PES)实验和 DFT 理论研究结果, 发现它们和相应的 BH_2 , BH_3^- 及 $B_2H_2^{-/2-}$ 结构和成键上具有类似性, 从而在实验上确认了 BO 和 H 具有等瓣相似性。值得一提的 Si-Dian Li 和 Lai-Sheng Wang 等采用光电子能谱实验和从头算理论相结合的方

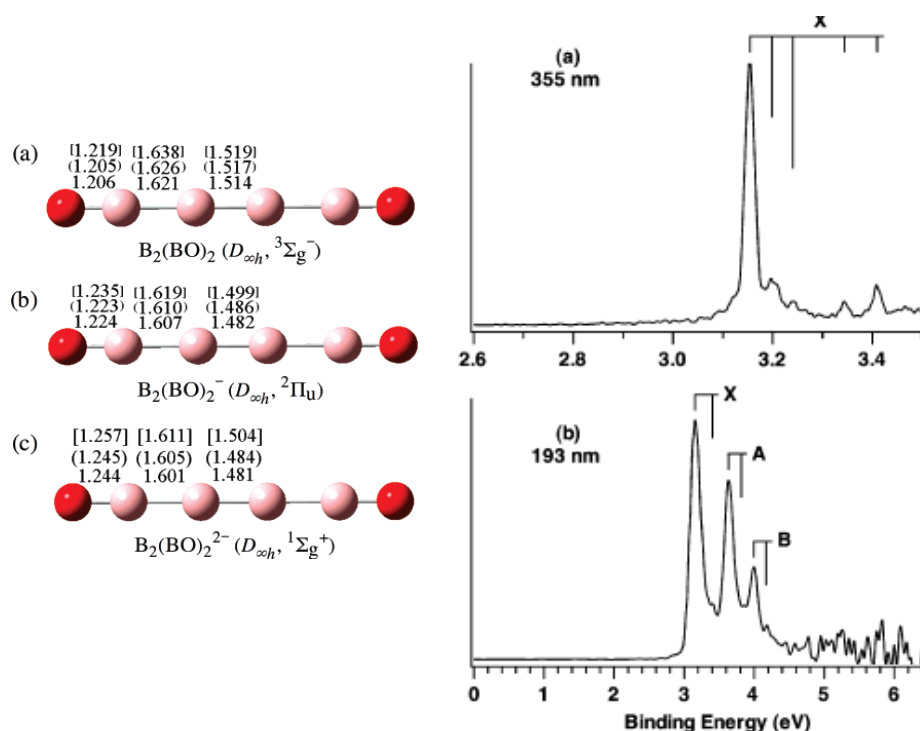


图1.3 含硼硼多重键 $B_2(BO)_2$, $B_2(BO)_2^-$, $B_2(BO)_2^{2-}$ 的优化结构及 $B_2(BO)_2^-$ 的光电子能谱。

Fig.1.3 Optimized ground state structures of $B_2(BO)_2$, $B_2(BO)_2^-$, $B_2(BO)_2^{2-}$ and the PES of $B_2(BO)_2^-$.

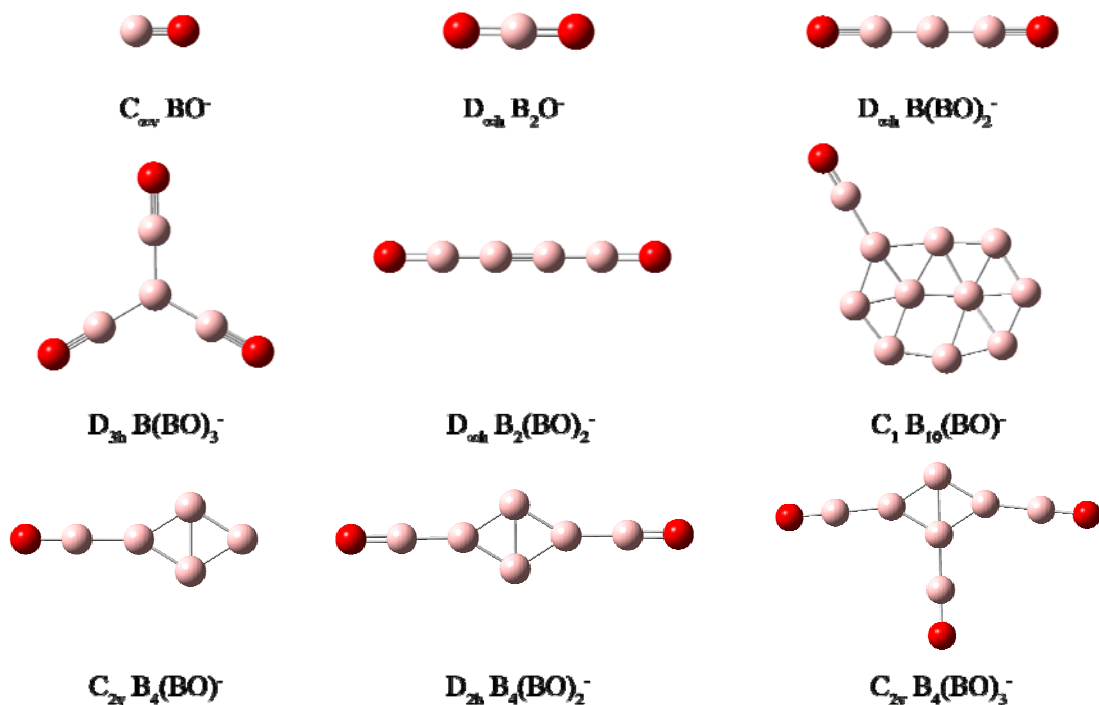


图 1.4 目前已被光电子能谱实验确证的硼氧微团簇。

Fig.1.4 Boron oxide cluster have been determined by PES.

式确定了 $[\text{OB-B}\equiv\text{B-BO}]^{-/2-}$ 中含有新颖的 $\text{B}\equiv\text{B}$ 三重键(如图 1.3 所示)。2010 年,他们研究了 B_{10}X^- ($\text{X}=\text{BO}, \text{H}, \text{Au}$)^[67]的结构,并进一步确证了 $\text{BO}/\text{H}/\text{Au}$ 的等瓣相似性;2012 年,确定了 $\text{B}_4(\text{BO})_n^-$ ($n=1-3$)团簇的结构^[68]。图 1.4.列出了目前已被 Si-Dian Li 和 Lai-Sheng Wang 等采用光电子能谱实验结合密度泛函理论计算确证的硼氧二元微团簇。

此外,对于硼氧团簇的理论研究也不断受到关注。2007 年 Drummond 等采用分子动力学与平面波密度泛函理论相结合的方法对 B_xO_y ($x=1-7, y=1-3$)硼氧团簇进行了系统研究^[69];2009 年,Nguyen 课题组采用耦合簇 CCSD(T) 方法在 aug-cc-pVnZ ($n=\text{D}, \text{T}, \text{Q}, 5$)基组水平上预测了 B_xO_y ($x=1-4, y=0-3$)系列中性团簇及阴离子的几何和电子结构,理论计算绝热电子剥离能和垂直电子剥离能等性质^[70]。2010 年 Truong Ba Tai 等从理论探讨了 B_nO_m ($n=5-10, m=1-2$)及其阴离子的结构和稳定性,并采用 ELF 分析了其成键特点^[71]。

4. 实验上首次制备且表征了含 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三重键的金属铂配合物。

虽然 Si-Dian Li 和 Lai-sheng Wang 等通过光电子能谱实验和从头算理论方法确定了 BO 基团,分析了 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三重键的分子轨道及振动特征,但这些团簇都只在气相中短暂存在,宏观量的制备和表征才能进一步推动硼羰基化合物的研究和应用。2010 年 Holger Braunschweig 课题组在《Science》上首次报道了实验合

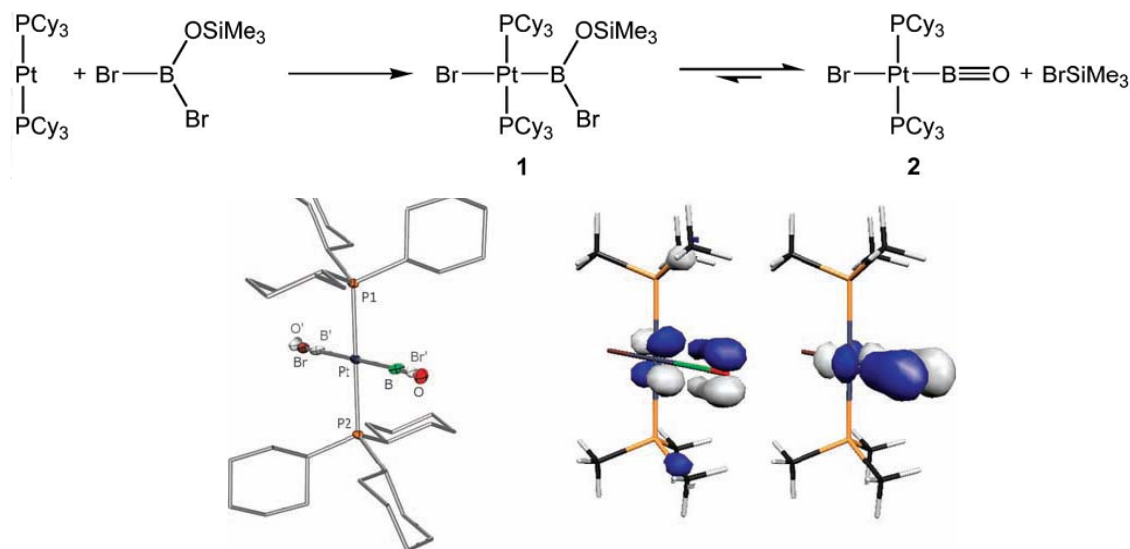


图 1.5 反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ (2)的合成路线及晶体结构和其简化模型的 π 型分子轨道。

Fig.1.5 Preparation and X-ray molecular structure of $\text{trans}-[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ (2) and π -MOs of the model complex.

成的含 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三键的反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ 铂配合物单晶^[72], 并且进行了核磁共振表征和密度泛函理论分析。配合物中 $\text{B}\equiv\text{O}$ 键长为 $1.206 \text{ \AA}$, 为典型的三键, $\text{B}\equiv\text{O}$ 的反对称伸缩振动频率为 1853 和 1797 cm^{-1} 。含 $\text{B}\equiv\text{O}$ 三键的配合物反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{B}\equiv\text{O})]$ 的成功制备和表征, 标志着 BO 化学由气相向液相及晶体的重大进展。

5. 拓展研究了其它含硼羰基的化合物。

近年来, 除含硼羰基的硼氧团簇外, 含硼羰基 BO 的其它化合物研究进展也很快。2005 年, Si-Dian Li 等理论研究了环多烯、乙炔、乙烯等有机分子的硼羰基类似物, 并随后将芳香性的硼羰基环多烯作为配体拓展至过渡金属夹心配合物 $[(\text{CBO})_n]\text{M}$ ($n=4-6$)^[73]; 2007 年, Lai-Sheng Wang 等人采用光电子能谱实验和从头算理论结合的方式研究了 Au_nBO ($n=1-3$)^[74] 团簇, 发现 BO 以硼端和重金属原子金(Au)相键连, 具有很强的稳定性, 进一步验证了 BO 作为稳定基团的合理性; 2013 年, Si-Dian Li 等理论研究了含两个 BO 基团的最小金团簇 $\text{Au}(\text{BO})_2^-$, 发现 $\text{Au}-\text{B}$ 键为典型的共价键^[75]; Qian-shu Li 等理论研究了系列含 BO 的单核及双核过渡金属羰基配合物, 探讨了 BO 作为稳定基团存在的可能^[76-78]。

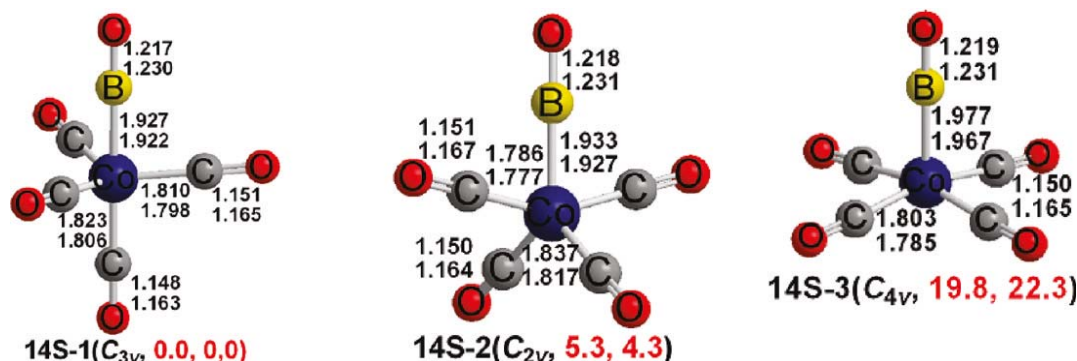


图 1.6 B3LYP 及 BP86 理论水平上, 含硼羰基 BO 的过渡金属羰基配合物 $\text{Co}(\text{BO})(\text{CO})_4$ 的三种优化构型。

Fig.1.6 Three optimized structures for $\text{Co}(\text{BO})(\text{CO})_4$ showing the relative energies in kcal/mol (B3LYP, BP86) in parentheses.

从上述这些进展中, 我们可以发现 BO 基团可以作为稳定基团存在于硼氧团簇及其它化合物中。基于 BO/H 等瓣相似性, 富硼硼氧和硼氢团簇之间存在明显的结构对应关系, 即在一定组成范围内富硼硼氧团簇 $\text{B}_m(\text{BO})_n$ 可以看成其相应富硼硼氢团簇 B_mH_n ($m>n$) 的硼羰基取代物。虽然硼氧化物的理论和实验研究取得

多方面进展，但作为一个新颖研究领域，仍有许多问题需要进一步探讨和解决。

1. 在已报道过的富硼硼氧团簇中，虽然-BO 作为端基 (μ^1 -BO) 已经确认，但含有桥基 (μ^2 -BO) 和面基 (μ^3 -BO) 的硼氧化物尚未见文献报道。
2. 多数富硼硼氧团簇的全局极小结构和 2D-3D 结构过渡目前尚不清楚。
3. 虽然 BO/Au/H 的等瓣相似性已经在富硼硼氧微团簇中得到验证，但更大的硼氧团簇是否有类似情形还需要进一步探讨。
4. 富氧硼氧团簇的结构及成键模式需要系统研究。

硼羰基 BO 化学作为一个新颖的研究领域，有待理论和实验研究者的不断丰富和发展，我们期待更多的硼羰基化合物能被合成并得到广泛应用。

1.2 碳氧团簇的研究概况

硼与碳在周期表中紧邻，CO 和 BO 为等电子体。与硼氧化物相比，人们对碳氧化物的研究相对比较充分。碳的完全燃烧和缓慢氧化过程中可以得到一系列部分氧化的物质，有些在常温下即能稳定存在，而有些即使在超低温环境中也很难存在。

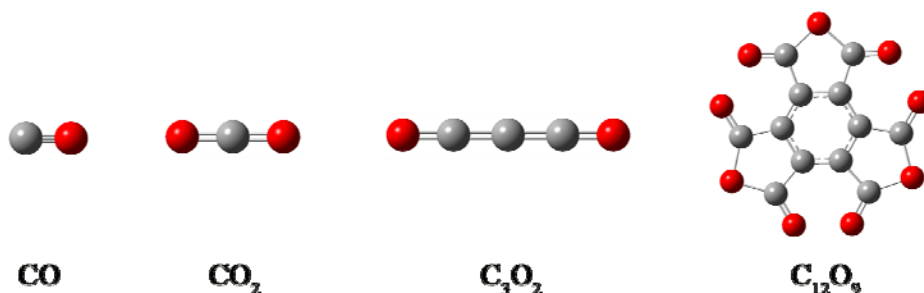


图 1.7 四种经典的碳氧化物

Fig.1.7 Four typical carbon oxide clusters

自然形态下，最稳定的碳氧化物就是 CO 和 CO₂。此外，二氧化三碳(C₃O₂)和苯六甲酸三酐(C₁₂O₉)也是人类较早发现的稳定碳氧化物。1873 年 Brodie 在向二氧化碳中通电时，首次发现了二氧化三碳^[79]。苯六甲酸酐(C₁₂O₉)则是由德国化学家李比希和维勒于 1830 年在研究蜜蜡石时首先制得^[80]，然而当时他们将其分子式误认为 C₄O₃。直到 1913 年，苯六甲酸酐(C₁₂O₉)的性质才被 H. Meyer 和 K. Steiner 揭示^[81]。与其它含苯环的化合物类似，苯六甲酸具有部分芳香族化合物的特性^[82]。另外还有许多不稳定或处于亚稳态的碳氧化物，它们通常仅能在极端

条件下被探测到，如：一氧化二碳自由基 ($\text{:C}\equiv\text{C}\cdot\text{O}$)、三氧化碳 (CO_3)^[83]、四氧化碳 (CO_4)^[84,85]以及 1,2-二氧杂环丁烷二酮 (C_2O_4)^[86] 等。从 19 世纪 60 年代开始，人们合成了一系列新的稳定或亚稳定的碳氧化物，它们包括： C_{10}O_8 ， C_6O_6 ， $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ 等^[87-89]。

20 世纪 90 年代以来，Lai-Sheng Wang 课题组实验测定了系列碳氧团簇的光电子能谱。1987 年，Lai-Sheng Wang 等采用高分辨光电子能谱测定了 CO_2^+ 的结构^[90]，揭示了 $\text{C}=\text{O}$ 的振动特征；2000 年，测定了 $(\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2)^{2-}$ 二价阴离子的光电子能谱，并结合 MP2 理论计算进行了解析^[91]；2003 年，采用光电子能谱和从头算理论结合的方式研究了 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[92]；2005 年，测定了 C_{60}O_x ($x=1-3$) 的光电子能谱(见图 1.7)^[93]；2008 年，超低温下测定了 O 桥联的 C_{60} 双体团簇 $\text{C}_{120}\text{O}_2^{2-}$ 的光电子能谱^[94]。在光电子能谱实验的基础上，他们借助量子理论计算解析了实验谱图，确定了这些碳氧团簇的基态结构和性质。这些结果对于丰富碳氧化物团簇研究领域，帮助人们认识碳氧团簇结构和成键特征有着重要意义。

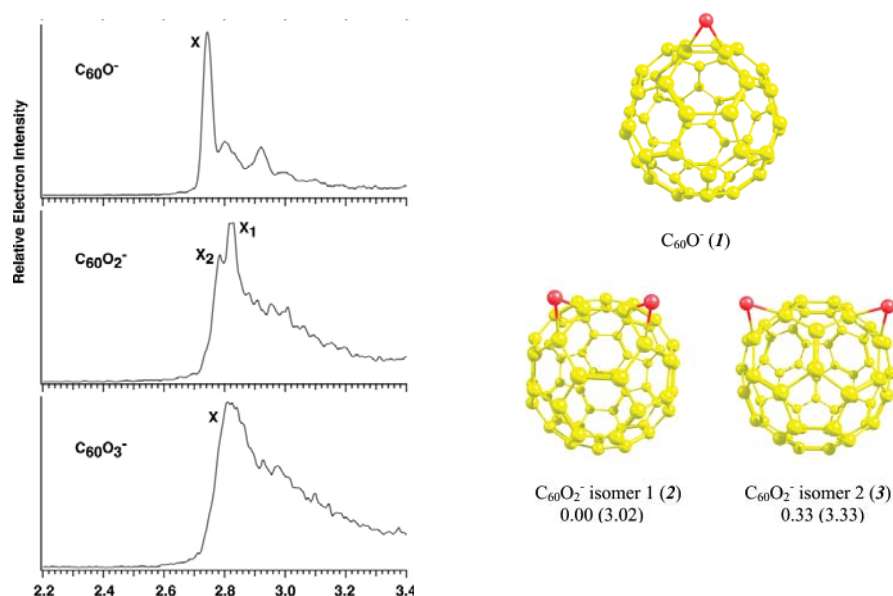


图 1.8 355 nm 下测定的 $\text{C}_{60}\text{O}_x^-$ ($x=1-3$) 光电子能谱。

Fig.1.8 Photoelectron spectra of $\text{C}_{60}\text{O}_x^-$ ($x=1-3$) at 355 nm (3.496eV) with assignments of the main vibrational features.

一氧化碳的线形或环状寡聚物(也称为“聚酮”， $(-\text{CO}-)_n$)由于新颖的结构和潜在的应用前景受到学界的广泛关注。早在 60 年代初期，Mitsuo Ito 和 Robert West

等人通过实验 ESR 光谱系统研究了 $C_nO_n^{2-}$ ($n=3-6$)^[95-99], 并把它们作为新的芳香性化合物。他们还通过实验制备了稳定的 $C_6O_6^{4-}$ ^[100]。1964 年, Joyce J. Kaufman 采用 LCAO-MO-SCF 理论方法研究了 C_6O_6 ^[101]。

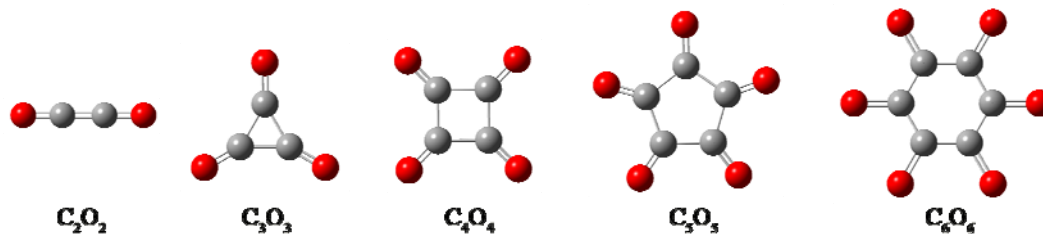


图 1.9 碳氧化物 C_nO_n ($n=2-6$)

Fig.1.9 Carbon oxide clusters C_nO_n ($n=2-6$)

1996 年, Anatoli A. Korkin 课题组采用 QCISD(T) 和 CCSD(T) 方法在 6-311+G* 基组水平上研究了 C_2O_2 ^[102], 他们发现线型三重态结构比单重态结构能量更低。1998 年, Detlef Schröder 等采用从头算理论研究了乙烯二酮 $O=C=C=O$ 的结构及稳定性, 发现其中性结构更容易解离为两个 CO 分子^[103]。2000 年, G. S. Chandler^[104] 等采用 B3LYP/6-311+G(2df) 和 MCSCF/cc-pVTZ 两种方法研究了 C_2O_2 的结构、振动频率及单重态-三重态的能隙。他们发现 C_2O_2 的基态结构为线型三重态。已有的理论研究表明 C_3O_3 中性结构不稳定, 容易解离^[105]。由于复杂的电子结构, C_4O_4 中性团簇的稳定性引起人们的极大兴趣。1995 年, Rolf Gleiter^[106] 课题组采用 HF 和 MP2 理论方法研究了 C_4O_4 的结构和稳定性, 他们发现在 MP2/6-31G*+ZPVE 水平上, 由 C_4O_4 解离为四个 CO 分子将放出 32.8 kcal/mol 的能量, 因而稳定的中性 C_4O_4 不可能在实验中得到。1996 年, Stefano Evangelisti^[107] 采用从头算 MP2 方法研究了 T_d 对称性 C_4O_4 中性团簇的结构和稳定性, 他们认为和四面体结构的 N_8 类似, C_4O_4 可能成为含能材料。1999 年, 周立新等人采用从头计算的方法系统研究了 $C_4O_4^{m-}$ ($m=0,1,2,3,4$) 的结构、成键、电离势等^[108]。2000 年, Paul von Rague' Schleyer^[109] 等人采用 GIAO-HF/6-31+G* 方法详细计算了 $C_nO_n^{2-}$ ($n=3-6$) 体系的核独立化学位移(NICS)值, 发现 $C_nO_n^{2-}$ ($n=3-6$) 为芳香性团簇, 且芳香性大小随着 n 值的增大而减小。此外他们通过 NICS 值的计算确定了 C_nO_n ($n=3-6$) 中性分子不具有芳香性。2001 年, 焦海军等人^[110] 采用 HF、MP2、MP3、MP4、QCISD(T)、CCSD(T) 等多种理论方法研究了 C_4O_4 中性分子的稳定性, 他们发现采用 MP2 和 B3LYP 方法得到的结果截然不同。这两种方法对于电子结构复杂的 C_4O_4 都还不够精确, 需要用能充分考虑电子相关作用的严格方法进行研究。2003 年, 焦海军等人在 B3LYP/6-311+G* 理论水平上研

究了中性 C_nO_n ($n=7-12$) 较大团簇的结构和稳定性, 计算了这些团簇解离为自由 CO 分子反应的能量变化, 他们发现 $C_8O_8, C_9O_9, C_{10}O_{10}, C_{12}O_{12}$ 这四个中性团簇在热力学上是稳定的, 并通过计算 NICS 值讨论了芳香性^[111]。Hassan Sabzyan^[112] 等人于 2003 年采用密度泛函 B3LYP 方法在 6-31G* 水平上研究了 $(CO)_n$ ($n=2-6$) 团簇的结构和稳定性, 他们发现这些中性团簇的热力学稳定性顺序依次为 $(CO)_3 < (CO)_6 < (CO)_5 < (CO)_4 < (CO)_2$ 。2009-2010 年, Borden 等^[113,114] 采用密度泛函 B3LYP 和耦合簇 CCSD(T) 方法在 6-311+G(2df) 水平上研究 C_4O_4 的结构及稳定性, 认为基态结构应是三重态。1999 年, D.Schröder^[115] 实验测定了 C_nO_n ($n=3-6$) 的质谱, 2006 年, R. B. Wyrwas 等在研究钼氧化物时测定了 C_6O_6 的光电子能谱^[116], 该报道后被证实有误, 实际他们检测到的与 C_6O_6 等电子的 $Fe(CO)_4$ ^[117]。最近 Borden 等^[118] 系统研究了中性 $(CO)_n$ ($n=2-6$) 团簇的结构和稳定性, 并通过分子轨道分析解释了 C_4O_4 基态结构为三重态的原因。

综上, 虽然碳氧团簇研究取得了很多进展, 然而还有许多亟待解决的问题:

1. 目前严格的理论方法仍然无法确定 C_4O_4 阴离子及中性基态结构, 需要借助光电子能谱实验来确定。

2. $C_5O_5^-, C_6O_6^-$ 阴离子及其中性团簇的基态结构有待进一步研究, 由于不同的理论方法给出的结果并不一致, 需要确立一套适用的理论方法。

3. $C_nO_n^{2-}, C_nO_n^-, C_nO_n$ ($n=2-6$) 的稳定性及统一的成键规律还需要探讨。

1.3 论文课题的选择、目的和内容

虽然硼氧团簇中端基 BO 作为稳定基团已经得到了理论和实验确证, 但目前还没有发现含桥基 μ^2 -BO 和面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇。端基 BO 作为 σ -自由基和 H 类似, 存在等瓣相似性, 是否桥基 μ^2 -BO 和面基 μ^3 -BO 与 μ^2 -H, μ^3 -H 也具有类似特征呢? 芳香性的 $C_nO_n^{2-}$ ($n=3-6$) 及其盐已被实验合成并得到广泛的应用, 但 $C_nO_n^-$ 阴离子及其中性分子的结构目前研究还不充分, 基态结构需要理论和实验研究进一步的确定。采用光电子能谱实验和从头算理论相结合来确定气相团簇基态结构是目前比较好的方法。

基于上述问题, 本文研究的主要目的是发现稳定的含桥基 μ^2 -BO 和面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇, 通过振动频率分析和异构体能量比较确定这些团簇的稳定性。在此基础上采用 AdNDP 程序分析其成键特征, 通过和 H 比较来验证 BO/BS/H 的等瓣相似性, 从而进一步完善含端基、桥基及面基-BO 的硼氧团簇研究。在理论充分研究的基础上, 结合光电子能谱实验确定桥基 μ^2 -BO 和面基 μ^3 -BO 的硼

氧团簇的基态结构。

对于 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=2-6$) 系列团簇, 我们研究的主要目的是确定阴离子及中性的基态结构, 探讨热力学稳定性, 总结得出其成键统一规律, 并进一步拓展探究其碱金属盐的结构和性质。我们将在理论研究的基础上, 结合光电子能谱实验结果对部分 $C_nO_n^-$ 阴离子团簇的基态和激发态进行研究。

本论文主要采用密度泛函理论和波函数方法对硼、碳含氧二元团簇的结构和成键特征、热力学性质进行系统研究, 预测阴离子绝热剥离能和垂直剥离能, 解析实验上测出的光电子能谱。

整个论文的内容如下:

1. 第一章主要阐述硼、碳原子的成键特点, 硼氧团簇的研究概况, 碳氧团簇的研究概况。

2. 第二章是本论文研究的理论基础和计算方法。

3. 第三章主要采用从头算理论和光电子能谱实验相结合的方式研究含桥-BO 的 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 。首先采用 GEGA 异构体全局搜索程序对 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 的可能异构体进行了系统搜索, 理论上确定基态结构和低能量异构体, 采用 TDDFT 方法计算阴离子绝热剥离能和垂直剥离能, 通过和实验测得的光电子能谱实验进行比对, 确定 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 真正的基态。通过对 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 的 AdNDP 分析, 揭示 $B_5O_3^-$, B_6O_3 和 $B_2H_3^-$, B_3H_3 类似的成键特征, 进一步确证 BO/H 的等瓣相似性。

4. 第四章主要采用从头算理论研究含面基-BO 的硼氧团簇。依据 BO/H 的等瓣相似性, 采用从头算方法理论研究了和 B_6H_7 类似的 $B_6(BO)_7^-$, 并用 AdNDP 程序对 B_6H_7 和 $B_6(BO)_7^-$ 的成键模式进行分析, 探讨这些笼状结构中存在菱形 B-B-B-H 和 B-B-B-B 四中心二电子键。

5. 第五章至第七章是研究 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=2-6$) 团簇。采用密度泛函理论和波函数方法对 $C_nO_n^-$ 阴离子及中性团簇进行系统研究, 确定其基态结构。在阴离子基态结构的基础上采用 $\Delta CCSD(T)$ 和 OVGF 方法计算其绝热剥离能和垂直剥离能。在理论方法研究的基础上, 通过和实验光电子能谱比对确定真正的基态电子和几何结构。此外, 我们采用 AdNDP 程序对 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=2-6$) 团簇进行分析, 探讨成键统一规律。

6. 第八章主要研究以 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 为配体的系列过渡金属夹心配合物 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$)。采用密度泛函理论方法对 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 配体的结构和芳香性进行计算, 并系统研究其过渡金属夹心配合物 $M(C_6X_6Li_6)_2$

(M=Cr,MO,W; X=O,S)的结构、成键及稳定性,揭示 d-p 配键对其稳定性的作用。

7. 第九章对本论文所研究内容进行总结,并对下一步工作做出展望。

第二章 理论基础和计算方法

化学学科的研究对象归根结底是电子、原子核等微观粒子之间的相互作用。1925 到 1926 年间发展起来的量子力学反映了微观化学物质所遵循的根本规律。量子化学是用量子力学的理论和方法来研究化学问题。1927 年, W. Heitler 和 F. London 用量子力学方法成功处理氢分子^[119], 首次在形式理论的水平上揭示了化学键本质, 使人们认识到可以用量子力学来研究分子结构问题, 开创了化学与量子力学的交叉学科—量子化学。20 世纪 60 年代至今, 随着理论方法的不断完善和计算机技术的飞速发展, 人们可以把量化计算应用于几乎所有的各类分子, 计算它们的性质、研究它们的反应。

1998 年, 诺贝尔化学奖授予了密度泛函理论创立者科恩和为发展量化计算方法作出巨大贡献的波普尔, 从而将量子化学的发展推向了新的高峰。计算机集群和大型工作站的出现以及量子化学计算软件(例如: **GSMES**、**HONDO** 及 **GAUSSIAN** 等系列程序包)的不断推出, 使得量子化学计算方法成为化学计算理论研究的主流。随着理论方法的持续完善和计算精度的不断提高, 量化计算可以给出和实验相媲美的结果。其结论不仅可以诠释实验结果, 而且还能揭示实验机理并指导实验, 因而量化理论计算被越来越多的研究领域所重视和采用。

近年来, 量化计算研究不再只被纯理论化学家所青睐, 也成为实验化学家进行相关研究的有力武器。量子化学计算研究越来越多地与实验相结合, 其研究方法和手段呈现多样化。随着学科之间的相互交叉和相互渗透, 量子化学计算的研究领域正在逐渐拓宽并朝着纵深方向拓展, 研究方法也在不断创新。目前, 量子化学研究方法已经成功应用到化学学科所有的分支中, 同时还与数学、物理、生物、计算机等学科相互渗透, 不断丰富其功能, 成为科学工作者强有力的研究助手。

2.1 分子轨道理论

分子轨道理论^[120](又称 **MO** 法)是以薛定谔波动方程为基础的量子化学理论, 同时也是处理双原子分子及多原子分子结构的一种有效的近似方法。1928 年, Mulliken 等首先提出分子轨道理论, 假设分子轨道由原子轨道线性组合而成, 允许电子离域在整个分子中运动, 而不是在特定的键上。1931 年, 休克尔提出简单的分子轨道理论, 对早期处理简单共轭分子体系有着重要作用。分子轨道可

近似地用能量相近的原子轨道组合 (LCAO, linear combination of atomic orbitals) 得到, 这些原子轨道通过线性组合构成分子轨道时, 能量低于原子轨道的称为成键轨道, 高于原子轨道的称为反键轨道。分子中的电子就象在原子轨道中一样, 根据泡利不相容原理, 能量最低原理和洪特规则填充到各分子轨道中。采用分子轨道理论研究体系时计算量相对较小, 且结果比较可靠, 又得到了光电子能谱实验的支持, 所以该理论在现代化学键理论中占主导地位。

薛定谔提出的简单且直观描述微观体系在定态下运动规律的薛定谔方程, 对于微观体系普遍适用。分子体系的总能量算符 $\hat{H}$ 及其状态波函数 Ψ 数须满足 Schrödinger 方程, 而量子化学的根本问题就是求解分子体系的 Schrödinger 方程。在量子化学计算中, 无论是采用 MO 法, VB 法或 DFT 法, 核心问题都是 Schrödinger 方程的近似求解。处理分子的电子结构、光谱及电磁性质等问题时, 通常假定分子孤立地处于真空和绝热的 (adiabatic) 状态下。此时, 分子内微观粒子 (原子核、电子) 间的相互作用势能, 仅与他们彼此间的距离有关而与时间完全无关。根据能量守恒原理, 分子的总能量应恒定不变, 其状态可用定态波函数描述。其定态 Schrödinger 方程具有与单粒子方程相同的形式:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

其中, Ψ 是体系的精确波函数, $\hat{H}$ 是体系的哈密顿算符 (Hamiltonian Operator), E 是相应的能量本征值。非含时的 H 包括体系中的核与电子运动的所有动能与相互作用势能项:

$$\hat{H} = -\sum \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_p}{r_{p,i}} + \sum \frac{1}{r_{ij}} + \sum \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (2.2)$$

但其哈密顿算符相应地较为复杂, 对一个多原子分子, 哈密顿算符应包含全部原子核和全部电子的动能、势能项。复杂的哈密顿算符使得精确求解多粒子体系基态十分困难, 唯一可行的方法就是简化分子体系的薛定谔方程, 保留反映体系本质的因素, 合理地忽略一些影响体系的次要因素, 从而求出近似解。当然任何简化都必然引入误差, 采取何种程度的简化, 主要取决于所研究问题要求的精度高低。

分子轨道法主要基于三个基本近似: 非相对论近似、定核近似和轨道近似。

第一个基本近似是非相对论近似,它可以使我们只需求解非相对论性的薛定谔方程,而不考虑相对论的狄拉克方程。对于不含重金属元素的体系,采用非相对论近似讨论一般的化学问题是可行的。而对于第二过渡周期及其后的元素,相对论效应就变的十分重要。第二个基本近似是定核近似,也叫波恩-奥本海默近似:由于离子实质量远大于电子质量,故离子实的运动速度远小于电子的运动速度。当离子实运动时,电子极易调整它的位置,跟上离子实的运动。而当电子运动时,可近似认为离子实来不及跟上,从而保持不动。这样,可把电子的运动与离子实的运动分开处理,从而把一个多粒子体系问题简化为一个多电子体系问题。第三个基本近似是轨道近似,也叫单电子近似。由于多电子体系仍然很复杂,直接求解非常困难,需要进一步简化。1928年, D·R·哈特里(Hartree)提出了一个假设,即将 N 个电子体系中的每一个电子都看成是由其余的 N-1 个电子所提供的平均势场运动,称为哈特里(Hartree)-福克(Fock)自洽场近似,也称为单电子近似。单电子近似可以把一个多电子问题简化为类单电子问题。这样对于体系中的每一个电子都得到了一个单电子方程(表示这个电子运动状态的量子力学方程),称为哈特里方程。使用自洽场迭代方式求解这个方程(自洽场分子轨道法),就可以得到体系的电子结构和性质。但将哈特里—福克方程用于计算多原子分子,会遇到计算上的困难。1951年, C·C·J·罗特汉(Roothaan)提出将分子轨道向组成分子的原子轨道(AO)展开,这样的分子轨道被称为原子轨道的线性组合(简称 LCAO)。使用 LCAO-MO, 原来积分微分形式的哈特里—福克方程就变为易于求解的代数方程,称为哈特里—福克—罗特汉方程,简称 HFR 方程。HFR 方程是 LCAO-MO 条件下的自洽场分子轨道方程,是量化计算的基本方程。

按照分子轨道理论,原子轨道的数目与形成的分子轨道数目是相等的,原子轨道组成分子轨道还必须满足对称性匹配、能量相近、轨道最大重叠三个条件。

2.2 从头算理论

HFR 方程是多电子体系 Schrödinger 方程引入三个近似后的基本表达,严格求解分子的 HFR 方程,可获得 MO 波函数及其能级,并利用波函数进一步计算分子的其它性质。从头计算方法,即进行全电子体系非相对论的量子力学方程计算,这种方法仅仅在非相对论近似、Born-Oppenheimer 近似、轨道近似这三个基本近似的基础上利用 Planck 常数、电子质量和电量三个基本物理常数以及元素的原子序数,对分子的全部积分进行严格计算,不借助任何经验或半经验参数,达到求解量子力学 Schrödinger 方程的目的。

解 HFR 方程时，我们需要克服两个困难：一是非线性二次方程组，我们要用自洽的方法求解；二是计算矩阵元时要计算大量的积分，积分的数量与方程阶数 n 的 4 次方成正比，其这些积分通常含有较难处理的多中心积分。因而“从头计算”方法仍然使用诸多近似，还不是真正意义上的“第一性原理”，但是近似方法的运用使得量化计算得以实现。例如最基本的从头计算方法哈特里-富克（Hartree-Fock）方法，是平均场近似的一种，它把所有讨论的电子视为在离子势场和其它电子的平均势场中的运动，通过变分法和自洽迭代可进行求解。

从头计算的结果具有相当的可靠程度，其大大优于半经验的一些计算方法，某些精确的从头计算产生的误差甚至比实验误差还小。目前，从头计算不断受到研究者的重视，应用范围愈来愈广，成为量子化学计算的主流。

2.3 密度泛函理论

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的建立是量子化学理论取得的重大进展之一^[121]。该方法通过体系的电子密度分布确定体系的各种性质，计算量大体与 N^3 成正比（与 SCF 相当），可适用于中等大小的体系。与量子化学中基于分子轨道理论发展而来的众多通过构造多电子体系波函数的方法（如 Hartree-Fock 类方法）不同，这一方法基于 Hohenberg-Kohn 第一和第二定理。密度泛函理论最普遍的应用是通过 Kohn-Sham 方法实现的。在 Kohn-Sham DFT 的框架中，最难处理的多体问题（由于处在一个外部静电势中的电子相互作用而产生的）被简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。这个有效势场包括了外部势场以及电子间库仑相互作用的影响，例如，交换和相关作用。处理交换相关作用是 KS DFT 中的难点之一。目前仍没有精确求解交换相关能 EXC 的方法。最简单的近似求解方法为局域密度近似(LDA)。LDA 近似使用均匀电子气来计算体系的交换能（均匀电子气的交换能是可以精确求解的），而相关能部分则采用对自由电子气进行拟合的方法来处理。

自 1970 年以来，密度泛函理论在量化计算中得到广泛的应用。人们通过改进泛函来不断提高密度泛函理论方法的精确度。对很多体系，采用密度泛函理论方法可以得到和从头计算精确度相当的结果，且速度比从头计算方法更快。目前，密度泛函理论方法成为量化研究领域电子结构计算的领先方法。

2.4 与本论文相关的程序及具体理论方法

本论文的相关计算主要使用量子化学领域功能强大、应用广泛的 Gaussian (03)软件^[122]。此外全局搜索采用 GEGA^[123]程序，适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析采用 AdNDP 程序^[124]，它们均需和 Gaussian 03 配合使用。

2.4.1 异构体全局搜索

团簇的稳定性和理化性质与其结构密切相关，结构决定性质，因此确定团簇的结构往往是研究其相关性质的前提。由于实验上很难直接检测到团簇的结构，于是理论研究便成了人们获得团簇稳定构型的主要方法。从几何结构看，团簇异构体的数量随着其所含原子数目呈现指数增长，理论上很难得到含几十个原子这种较大团簇的全部异构体。然而对于 20 个原子以下的微团簇，目前已有较好的异构体全局搜索程序，如：基于梯度遗传算法的 GEGA (the Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure)，基于蒙特卡罗模型随机产生结构的 GXYZ^[125] 以及 Coalescence-Kick (CK)^[126]等。这些程序通常和 Gaussian 等量化程序结合使用，借助 Gaussian 程序优化和频率的计算进行异构体的筛选，从而搜寻全局极小结构。本文所研究的微团簇，在进行异构体搜索时主要使用了基于遗传算法的 GEGA 程序。而遗传算法(genetic algorithm)是借鉴自然界生物进化论的规律，优胜劣汰，步步逼近最优解的一种算法，它在研究过程中使用选择、杂交、变异等遗传算子，在繁衍过程中对群体中的个体进行筛选,选择最优个体或过程。

2.4.2 结构优化和频率计算

基态结构往往代表体系的真实构型，在实验中最容易被观测到，因此确定基态结构是团簇性质研究的前提。基态结构可以通过所有可能的局域极小结构的能量比较进行确定，能量最低的通常被认为是基态结构。而每一个搜索到的团簇异构体需要结构优化和频率分析来进行确定是否为极小结构。结构优化(opt)通常依据能量最小化原理，帮助人们在一定理论水平上获取团簇最优的几何结构参数。优化得到的结构需要进一步进行频率分析(Freq)，才能判断其在相应的势能面上是极小结构还是过渡态或鞍点。频率计算即通过求能量对坐标的二阶导数，得到力常数，然后除以原子质量，求得振动频率。最小振动频率为正值的表明该结构为极小结构，仅有一个负值的为过渡态，有多个负值的为鞍点。计算得到的振动频率，对应于实验上的红外和拉曼光谱（根据对称性，判断是否有红外或拉曼活性）。默认计算红外振动的强度，不计算拉曼强度。需要注意的是，频率计算必

须在优化构型的基础上进行，且应采用与优化同样水平的方法和基组。

2.4.3 分子轨道分析

化学键的有无及强弱对于判断分子的稳定性及反应活性有着重要意义，而原子轨道的有效重叠是化学键存在的关键，我们可以借助可视化的分子轨道对所研究体系的成键特征进行分析。在 Gaussian 03 程序中，输入“pop=full”关键词可以在输出文件得到全部分子轨道的轨道系数，然后将其保存为.chk 文件或转换为.fchk 文件，通过图形化界面程序 GaussView 即可观察所研究体系的分子轨道轮廓图，从而获取相关原子轨道相互作用的情况。在采用 GaussView 观察体系的分子轨道轮廓图时，我们可通过调节 Isovalue 值调节图像的清晰度，最终获得清晰且准确的轨道相互作用图。

2.4.4 自然键轨道(NBO)分析

分子轨道本质是离域的，而我们对所研究体系往往关注的是两个原子或局部几个原子的相互作用，这时分子轨道分析给出的结果往往不尽如人意。自然键轨道是一种对密度矩阵部分对角化，将分子轨道部分定域化的量化理论，可以弥补分子轨道分析的不足。依据对角化和定域化的程度不同，该理论(广义)包括自然原子轨道(NAO)，自然杂化轨道(NHO)，自然键轨道(NBO)和自然半定域化分子轨道(NLMO)。Lowdin 等于 1955 年首次提出自然轨道的概念。在此基础上，Weinhold 和 Reed 等人进一步拓展完善，比较系统地提出了自然自旋轨道、自然键轨道和自然杂化轨道等概念，将其发展为 NBO 理论^[127-128]。G03 程序中嵌入了 NBO3.0 程序，使用 pop=nbo 关键词，我们可以对所研究的体系进行自然键轨道(NBO)分析，得到轨道的类型、布居数、原子电荷及键级等，使用 SaveNBOs 关键词可以把自然键轨道保存在.checkpoint 文件中，可用 Gview 程序可视化显示。

2.4.5 适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析

美国犹他州立大学的 Zubarev 和 Boldyrev 于 2008 年提出了一种分析多中心键的新方法 Adaptive natural density partitioning (AdNDP，适配性自然密度划分)并将其程序化。结合 Gaussian 程序，AdNDP 不仅可以和 NBO 一样分析定域轨道(1c-2e,2c-2e)，而且弥补了 NBO 方法不能处理三中心以上离域键的不足,可以利用体系的密度矩阵信息搜索出所有 nc-2e 键 ($n \leq$ 体系总原子数)。通常 AdNDP 方法对所研究体系以分析基于自然原子轨道(NAO)的一级递减密度矩阵为基础，

合理键的相应密度将在密度矩阵中依次扣除(通常占据数接近 $2.00|e|$ 即认为合理), 先搜索 $1c-2e$ (孤对电子)、 $2c-2e$, 然后依次搜索 n 值更大的多中心键, 从而最终找到 $nc-2e$ 键。AdNDP 程序开发至今, 已经在 Boldyrev 课题组和王来生课题组的诸多工作中得到成功应用, 该方法对含硼平面体系尤为有效。然而 AdNDP 方法也有不足之处, 搜索多中心轨道时容易受人为因素影响, 同一体系可能出现不同方案。对使用者而言, 采用 AdNDP 搜索多中心键时应注意每一个细节的处理, 处理不当将影响结果的合理性, 甚至得到错误的结论。因此需要使用者对各种分析方案进行比较, 最好结合多中心键级及 ELF(电子定域函数), LOL(局域轨道定位函数)等结果进行比对, 使结果更为可靠。

第三章 含 μ^1 -BO 和 μ^2 -BO 的 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 团簇

3.1 引言

硼烷及其衍生物由于含缺电子多中心键，其结构和成键受到学界广泛关注。三中心二电子(3c-2e)键及路易斯价键概念已成为现代化学键理论的重要基石^[129,130]。硼烷中最小的含 B-H-B 三中心二电子(3c-2e)键的分子便是 B_2H_3 和 B_3H_3 。目前对 B_2H_3 和 B_3H_3 及其阴离子的结构和成键的理论研究比较充分^[131-134]，但相关的实验研究却很少。 B_2H_3 虽然早在气相中被检测到，但其结构却一直未被实验表征。近年来， σ -BO 自由基已经在很多硼氧团簇中被确证^[60-68]，桥 μ^2 -BO 也已经在最近的一些文献中被提到^[135]，但还没有被实验表征。本章我们首次采用光电子能谱(PES)实验^[136]和从头算理论相结合的方法确证了含一个桥 μ^2 -BO 和两个端基 μ^1 -BO 的 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 团簇，它们实际上就是 $B_2H_3^-$ 及 $B_3H_3^-$ 硼氧化物类似物。我们本章的研究工作进一步表明富硼硼氧团簇中的-BO 自由基和硼烷中的-H 具有等瓣相似性。

3.2 研究方法

采用 GEGA (the Gradient Embedded Genetic Algorithm procedure)^[123] 全局极小结构搜索程序，结合 Gaussian03 程序对 $B_5O_3^-$ ， $B_6O_3^-$ 阴离子及其中性结构的所有可能的异构体进行系统搜索。由于异构体数量较多，所以搜索过程中采用 B3LYP/3-21G 方法对异构体进行优化并计算频率。对于得到的比较稳定的异构体进行能量排序，筛选出的低能量异构体再用 B3LYP^[137] 方法和 Dunning's 相关一致基组(aug-cc-pVTZ)^[138] 进行结构优化、频率计算和自然键(NBO)^[127,128] 轨道分析。此外我们在 B3LYP 和 CCSD(T)^[138] 水平上计算 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 基态阴离子的绝热剥离能(ADE)和垂直剥离能(VDE)。对于 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 更高级的垂直剥离能(VDEs) 采用含时密度泛函(B3LYP-TDDFT^[140])方法进行计算。以上计算均采用 Gaussian03 程序^[122]。此外，AdNDP(适配性自然密度划分)成键分析^[124] 采用由 Zubarev 和 Boldyrev 开发的 ADNDP 程序，在 B3LYP/6-31G(d)水平上进行。

3.3 结果与讨论

3.3.1 实验光电子能谱

光电子能谱实验的相关工作主要在美国太平洋西北国家实验室完成。实验主

要采用装备有激光蒸发团簇源的磁瓶光电子能谱装置。我们在氦气载气中通入微量氧气的环境中，用激光蒸发由富硼 ^{10}B 同位素(99.75%)制作的靶材，就可以产生 B_nO_m^- 阴离子系列硼氧团簇。我们通过飞行时间质谱可以对产生的硼氧团簇进行分析筛选。 B_5O_3^- 和 B_6O_3^- 阴离子团簇就是在经过飞行时间质谱选择并减速后，分别采用 193nm (6.424eV) 和 157nm (7.866eV) 的光子进行轰击，进行电子剥离。实验中，光电子被磁瓶完全收集，并用电子飞行管(3.5 米)进行分析。

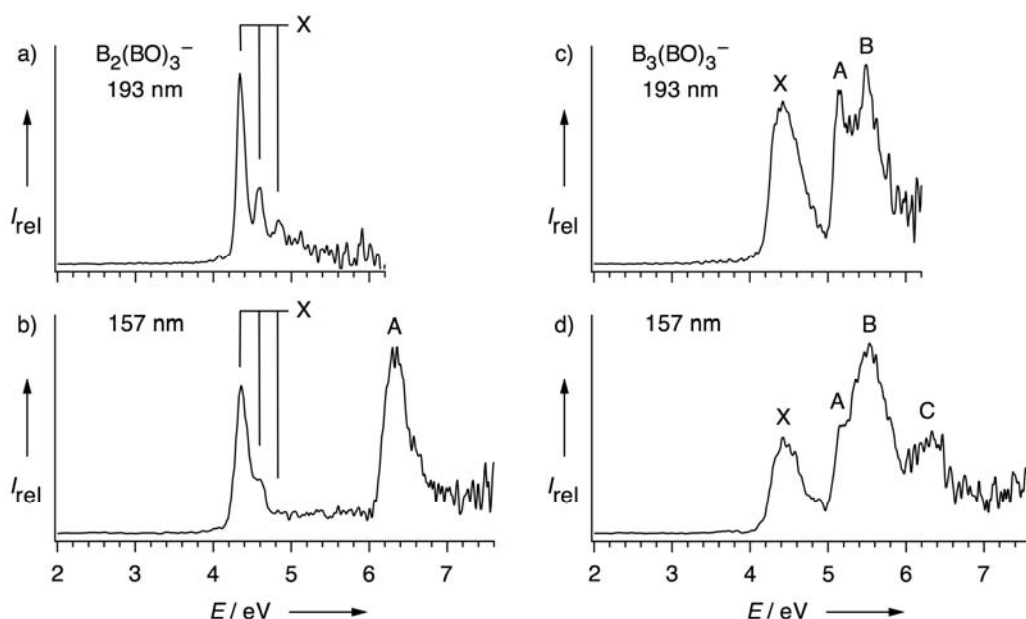


图 3.1 193 nm 及 157 nm 测得的 B_5O_3^- 和 B_6O_3^- 的光电子能谱。

Fig. 3.1 Photoelectron spectra of B_5O_3^- (left column) and B_6O_3^- (right column).

The spectra are taken at 193 nm (6.424 eV) and 157 nm (7.866 eV).

图 3.1 分别列出了 B_5O_3^- 和 B_6O_3^- 的实验光电子能谱。由图 3.1 可知， B_5O_3^- 及 B_6O_3^- 团簇均具有高的电子结合能。表 1 列出了实验测得的阴离子绝热剥离能 ADE 和垂直电离能 VDE 值。 B_5O_3^- 基态 X 带对应的 VDE 值为 4.34 eV，考虑到实验中 $1980 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 处高分辨的振动峰， B_5O_3^- 的电子亲和能应为 $4.34 \pm 0.03 \text{ eV}$ 。从图 3.1 可见，6.33 eV 处的 A 带和 X 带明显隔开，两者相差近 2 eV。与之相比， B_6O_3^- 的光电子能谱各带间隔较小，相对比较拥挤。 B_6O_3^- 谱图中，四个相对宽的

谱带(X, A, B, C)对应的电子结合能在 4-6.5 eV 之间。 $B_6O_3^-$ 谱图中基态 X 带对应的 VDE 为 4.45 eV, 而 B_6O_3 的电子亲和能 ADE 为 4.22 ± 0.03 eV。此外, 在 $B_6O_3^-$ 谱图中, 强度较大的 A 带和 B 带离的非常近。其相对强度对光子能量依赖性较强, 而 6.3 eV 处的 C 带强度相对较弱。实验测得的 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 光电子能谱结合理论计算可以确定相应的基态结构。

表 3.1 实验及理论计算的 $B_2(BO)_3^-$ 和 $B_3(BO)_3^-$ 的绝热剥离能及垂直剥离能。

Table 3.1 Experimental adiabatic (ADEs) and vertical (VDEs) detachment energies for $B_2(BO)_3^-$ and $B_3(BO)_3^-$ clusters, compared with theoretical values. All energies are given in eV.

	Feature	ADE (exptl) ^[a,b]	VDE (exptl) ^[a]	Channel	ADE (theor)	VDE (theor) ^[c]
$B_2(BO)_3^-$	X	4.34 (3) ^[d]	4.34 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.27	4.35
	A		6.33 (3)	$^2A_1 \leftarrow ^1A_1$		6.28
$B_3(BO)_3^-$	X	4.22 (3)	4.45 (3)	$^1A' \leftarrow ^2A'$	4.05	4.32
	A		5.16 (2)	$^3A'' \leftarrow ^2A'$		5.23
	B		5.50 (3)	$^3A' \leftarrow ^2A'$		5.24
				$^1A'' \leftarrow ^2A'$		5.69
	C		~6.3	$^1A' \leftarrow ^2A'$		6.44

3.3.2 基态结构确定

光电子能谱实验给出的结合能信息最可能对应着体系势能面上的全局极小结构。为解析实验光电子能谱, 我们首先采用 GEGA 程序在 B3LYP/3-21G 水平上对 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 阴离子及其中性团簇的全局极小进行了系统搜索。对搜索得到的异构体, 我们通过能量排序确定低能量异构体, 然后对这些能量相差较小的异构体在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上重新优化结构并计算振动频率。为比较低能量异构体的相对稳定性, 我们对在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上获得的前几个低能量异构体进行了 CCSD(T)单点能计算。

图 3.2 列出了 $B_5O_3^-$ 阴离子及其中性团簇的前四个低能量异构体的结构和相对能量。由图 3.2 可知, C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ (**1**) 在 B3LYP 及 CCSD(T)水平上为相应势能

面上的全局极小。将 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ (1) 结构中的桥基 μ^2 -BO 轻微偏移便得到 C_s 对称性的异构体(2)。异构体(2)与(1)实际为等能量异构体，可能是计算方法造成的微小差别。在完美三角形 $B(BO)_3^-$ 中的端基 BO 之间插入一个 B 原子即可得到 C_{2v} 对称性的异构体(3)，其能量和结构(1)非常接近，在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上仅差 0.06 eV。这四个结构中都含有两个端基 BO，那么另一个 O 以哪种形式存在呢？有三种可能情形：端基 μ^1 -BO，桥基 μ^2 -BO，桥 O。通过比较，桥 BO 使其在能量上更稳定。异构体(4)可以看作在 B_3 三角接两个端基-BO 和一个桥 O 结构，在 CCSD(T)水平上比结构(1)能量高出 0.71eV，然而该结构的中性团簇(8)比阴离子全局极小结构下的中性团簇(5)能量却稳定 0.27 eV，也就是说，结构(8)为 B_5O_3 中性团簇的全局极小结构。含三个端基 μ^1 -BO 的异构体(7)也比含一个桥基 μ^2 -BO 的结构(5)稳定。通过这些异构体的比较，我们发现，硼的缺电子性和氧的孤对电子使得硼氧团簇结构复杂，单一的理论方法并不可靠。最好的方法就是采用理论计算和光电子能谱实验相结合来确定体系的基态。

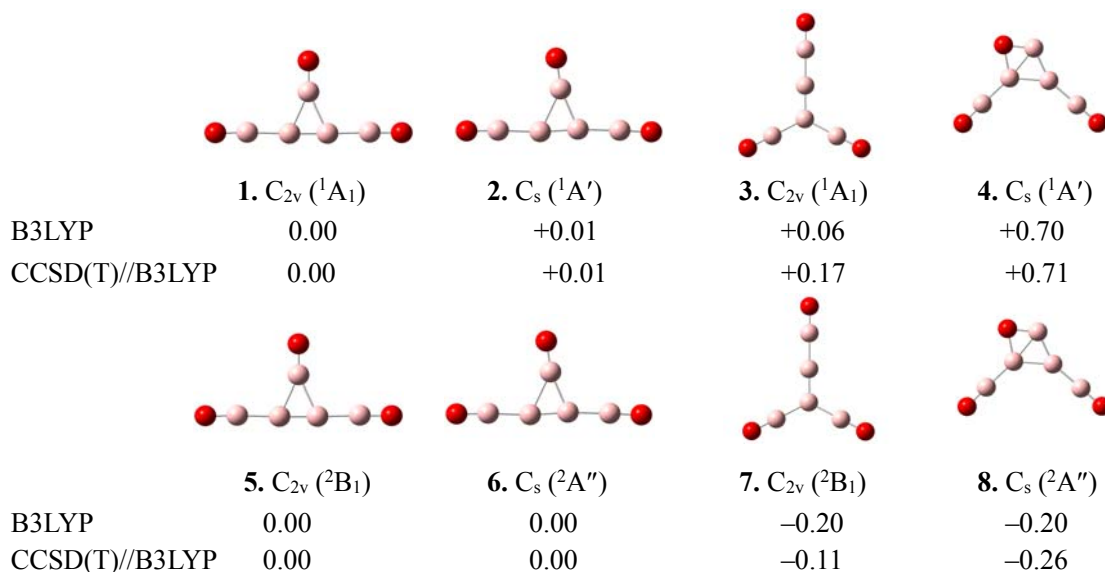


图 3.2 $B_5O_3^-$ (1-4) 及 B_5O_3 (5-8) 的低能量异构体及在 B3LYP/aug-cc-pVTZ

及 CCSD(T)//B3LYP 水平上的相对能量(包括零点能校正)。

Fig. 3.2 Low-lying cluster structures for $B_5O_3^-$ (1-4) and B_5O_3 (5-8). Relative energies in eV with zero-point energies corrections are shown at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)//B3LYP levels.

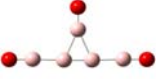
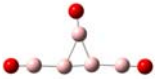
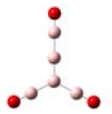
我们首先采用理论方法结合光电子能谱实验给出的信息来确定 $B_5O_3^-$ 的基态

结构。对于 $B_5O_3^-$ 四种低能量异构体的结构，我们首先采用B3LYP-TDDFT方法计算其绝热剥离能(ADEs)和垂直电离能(VDEs)，然后通过和实验光电子能谱对照来确定团簇真正的基态结构。其中ADE值采用阴离子的结构和其中性结构的能量之差直接得到，基态VDE值采用阴离子能量与在阴离子结构下中性结构的(B3LYP)能量差值。而更高的VDEs值由采用TDDFT(time-dependent DFT)方法计算所得的能差和基态VDE值之和来确定。表3.2列出了理论计算的前四种异构体的绝热剥离能ADEs和垂直电离能VDEs及光电子能谱实验测得的相应值。

表 3.2 理论计算及实验测得的 $B_5O_3^-$ 团簇四种低能量异构体的

绝热剥离能(ADEs)和垂直电离能(VDEs)。

Table 3.2 Comparisons of experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs, VDEs) for the $B_5O_3^-$ cluster with those calculated at the B3LYP/TD-DFT level based on structures 1-4.

 1. $B_5O_3^-$ $C_{2v} (^1A_1)$ 0.00	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.34 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.27
	X (VDE)	4.34 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.35
	A (VDE)	6.33 (3)	$^2A_1 \leftarrow ^1A_1$	6.28
 2. $B_5O_3^-$ $C_s (^1A')$ +0.01	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.34 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	4.27
	X (VDE)	4.34 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	4.34
	A (VDE)	6.33 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	6.31
 3. $B_5O_3^-$ $C_{2v} (^1A_1)$ +0.17	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.34 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.00
	X (VDE)	4.34 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	4.07
	A (VDE)	6.33 (3)	$^2B_1 \leftarrow ^1A_1$	6.81
 4. $B_5O_3^-$ $C_s (^1A')$ +0.71	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.34 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	3.33
	X (VDE)	4.34 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	3.61
	A (VDE)	6.33 (3)	$^2A'' \leftarrow ^1A'$	5.50

和实验光电子能谱对照,我们发现理论计算的异构体 (4)的相应数据差别十分明显,理论计算的 ADE 为 3.33 eV,而实验给出的相应值为 4.34 eV,差值达到 1.01 eV,所以结构(4)不是基态结构。异构体 (3)的理论计算的 ADE 值和实验相差 0.34 eV,差别相对较大,也可以排除。而具有 C_s 结构的异构体(2),由于其结构和能量与基态结构(1)差别都很小,所以计算的 VDEs 值也和(1)几乎相同。结构上的微小畸变可能和 B3LYP 方法本身有关。由表 3.1 可知,理论计算的基态结构(1)的 VDEs 值和实验测得的光电子能谱数据非常吻合。

此外,在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上计算的 B_5O_3 (5)中性结构中桥-BO 和端基-BO 的伸缩振动频率分别为 1917 cm^{-1} 和 2016 cm^{-1} 。理论计算的桥-BO 振动频率与光电子能谱实验中观察到的频率 $1980 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ 吻合良好。结合理论计算和光电子能谱实验的结果,我们可以确定结构(1) C_{2v} $B_2(BO)_3(^1A_1)$ 为 $B_5O_3^-$ 势能面上的全局极小结构。

	9. $C_s (^2A')$	10. $C_{2v} (^2B_2)$	11. $C_{2v} (^2A_1)$	12. $C_s (^2A')$	13. $C_s (^2A')$
B3LYP	0.00	-0.10	-0.10	+0.86	+1.21
CCSD(T)//B3LYP	0.00	-0.06	-0.05	+0.76	+1.08
	14. $C_s (^1A')$	15. $C_{2v} (^1A_1)$	16. $C_{2v} (^1A_1)$	17. $C_s (^1A')$	18. $C_s (^1A')$
B3LYP	0.00	+0.07	+0.20	+0.05	-0.07
CCSD(T)//B3LYP	0.00	+0.09	+0.31	+0.03	-0.11

图 3.3 $B_6O_3^-$ (9-13) 及 B_6O_3 (14-18)的低能量异构体及在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 及

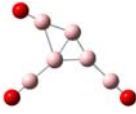
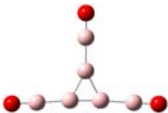
CCSD(T)//B3LYP 水平上的相对能量(包括零点能校正)。

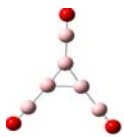
Figure 3.3 Low-lying cluster structures for (a) $B_6O_3^-$ (9-13) and (b) B_6O_3 (14-18). Relative energies in eV with zero-point energies corrections are shown at the B3LYP/aug-cc-pVTZ and CCSD(T)//B3LYP levels.

图 3.3 列出了 $B_6O_3^-$ 及其中性 B_6O_3 团簇的前五个低能量异构体(9–13)及(14–18)。能量上几乎简并的异构体(9–11)共同竞争 $B_6O_3^-$ 的全局极小。异构体(10)和(11)都是以 B_3 三角形为核键连三个端基-BO，只是键角上有差别。 $B_6O_3^-$ 全局极小结构的竞争，本质上就是端基 μ^1 -BO 与桥基 μ^2 -BO 的竞争。而对于其中性 B_6O_3 团簇，异构体(18)为全局极小，而该结构对应的阴离子能量比异构体(9)要高出 1.08eV。Tai 和 Nguyen 等研究了大量 $B_6O_3^-$ 及其中性 B_6O_3 团簇的异构体，其中包括(10–14 和 16–18)。此外，他们还研究了芳香性 $B_3H_3^{2-}$ 及与之对应的硼氧团簇 $B_3(BO)_3^{2-}$ 的结构及稳定性。然而，他们文章中却没有提到 $B_6O_3^-$ 阴离子全局极小结构(9)。

表 3.3 实验及理论计算的 $B_6O_3^-$ 的垂直电离能。

Table 3.3 Comparisons of experimental adiabatic and vertical detachment energies (ADEs and VDEs) for the $B_6O_3^-$ cluster with those calculated at the B3LYP/TD-DFT level based on structures 9-13.

 9. $B_6O_3^-$ $C_s (^2A')$ 0.00	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.22 (3)	$^1A' \leftarrow ^2A'$	4.05
	X (VDE)	4.45 (3)	$^1A' \leftarrow ^2A'$	4.32
	A (VDE)	5.16 (2)	$^3A'' \leftarrow ^2A'$	5.23
	B (VDE)	5.50 (3)	$^3A' \leftarrow ^2A'$	5.24
			$^1A'' \leftarrow ^2A'$	5.69
	C (VDE)	~6.3	$^1A' \leftarrow ^2A'$	6.44
 10. $B_6O_3^-$ $C_{2v} (^2B_2)$ -0.06	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.22 (3)	$^1A_1 \leftarrow ^2B_2$	4.24
	X (VDE)	4.45 (3)	$^1A_1 \leftarrow ^2B_2$	4.68
	A (VDE)	5.16 (2)	$^3A_2 \leftarrow ^2B_2$	4.92
	B (VDE)	5.50 (3)	$^3B_2 \leftarrow ^2B_2$	5.11
			$^1A_2 \leftarrow ^2B_2$	5.59
	C (VDE)	~6.3	$^1B_2 \leftarrow ^2B_2$	6.18

 11. B₆O₃⁻ C _{2v} (² A ₁) -0.05	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.22 (3)	¹ A ₁ ← ² A ₁	4.35
	X (VDE)	4.45 (3)	¹ A ₁ ← ² A ₁	4.67
			³ B ₁ ← ² A ₁	4.77
	A (VDE)	5.16 (2)	³ B ₂ ← ² A ₁	5.10
	B (VDE)	5.50 (3)	¹ B ₂ ← ² A ₁	5.54
	C (VDE)	~6.3	¹ B ₁ ← ² A ₁	6.37
 12. B₆O₃⁻ C _s (² A') +0.76	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.22 (3)	¹ A'← ² A'	3.23
	X (VDE)	4.45 (3)	¹ A'← ² A'	3.74
	A (VDE)	5.16 (2)	³ A''← ² A'	4.63
	B (VDE)	5.50 (3)	¹ A''← ² A'	4.92
	C (VDE)	~6.3	¹ A'← ² A'	6.21
 13. B₆O₃⁻ C _s (² A') +1.08	feature	exptl	transition	B3LYP/TD-DFT
	X (ADE)	4.22 (3)	¹ A'← ² A'	2.74
	X (VDE)	4.45 (3)	¹ A'← ² A'	3.06
	A (VDE)	5.16 (2)	³ A''← ² A'	4.07
	B (VDE)	5.50 (3)	¹ A''← ² A'	4.61
	C (VDE)	~6.3	¹ A'← ² A'	5.92

对于 B₆O₃⁻ 阴离子的前三种低能量异构体，由于能量相近，单纯的理论结果不能给出可靠的结论，我们将通过和光电子能谱实验得出的数据进行比对来确定基态结构。由表 3.3 可知，异构体(12)及(13)理论计算的 VDEs 和光电子能谱实验数据明显不吻合，它们不可能为基态结构。尽管异构体(10)和(11)在 B3LYP 及 CCSD(T)水平上的能量比异构体(9)更低，但对它们进行理论计算的 X-A 之间的带隙 0.24 eV 和 0.10 eV 和实验数据(~0.7 eV)偏差却很大。相比于其它结构，我们认为异构体(9)理论和实验数据更为吻合，结构(9) C_s (²A') B₃(BO)₃⁻ 为 B₆O₃⁻ 的全局极小。图 3.4 列出了 B₅O₃⁻ 和 B₆O₃⁻ 阴离子的基态结构 C_{2v} B₂(BO)₃⁻ (¹A₁) 和 C_s B₃(BO)₃⁻ (²A')，并与 C_{2v} B₂H₃⁻ (19) 和 C_s B₃H₃⁻ (20) 进行了对照。由图 3.4 可

知, B_2 和 B_3 核键连 2, 3 个端基 μ^1 -BO 和 1 个桥 μ^2 -BO, 即可得到 $B_5O_3^-$ 及 $B_6O_3^-$ 全局极小结构 $B_2(BO)_3^-$ 和 $B_3(BO)_3^-$ 。实际上, $B_5O_3^-$ 的基态结构也可以看作是由 $B_4O_2^-$ 线型结构上增加一个桥基 BO 得到。 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 的基态结构也可以看作是 C_{2v} $B_2H_3^-$ (19) 和 C_s $B_3H_3^-$ (20) 的硼羰基取代物, 表明不仅端基 μ^1 -H 和 μ^1 -BO 具有等瓣相似性, 而且桥基 μ^2 -H 和 μ^2 -BO 也同样具有等瓣相似性。在 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ (1) 和 C_s $B_3(BO)_3^-$ (9) 中, 桥基 μ^2 -BO 中 B-O 键长为 1.225 Å, 比端基 BO 中的 B-O 键 1.217~1.217 Å 略长。B-(μ^2 -BO) 键长为 1.777 Å, 比相应的 B-(μ^1 -BO) 键长 1.615 Å 略长。这种情形也出现在 C_{2v} $B_2H_3^-$ 中, B-(μ^2 -H) 键也比 B-(μ^1 -H) 键略长。值得一提的是, 在 C_{2v} $B_2H_3^-$ (19) 中, B-B 键长为 1.459 Å, 十分接近硼硼三重键, 而在 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ 中相应的 B-B 键长为 1.453 Å, 比 $B_2H_3^-$ 的 B-B 键中更短, 表明桥基 μ^2 -BO 和相邻的硼作用更强。 $B_3H_3^-$ 及 $B_3(BO)_3^-$ 结构中键长也有类似的情形。值得注意的是 $B_3(BO)_3^-$ 中较长的 B-(μ^2 -BO) 键长为 2.005 Å, 比一般的 B-B 单键要长, 表明其与相键连的 B 原子之间作用较弱。

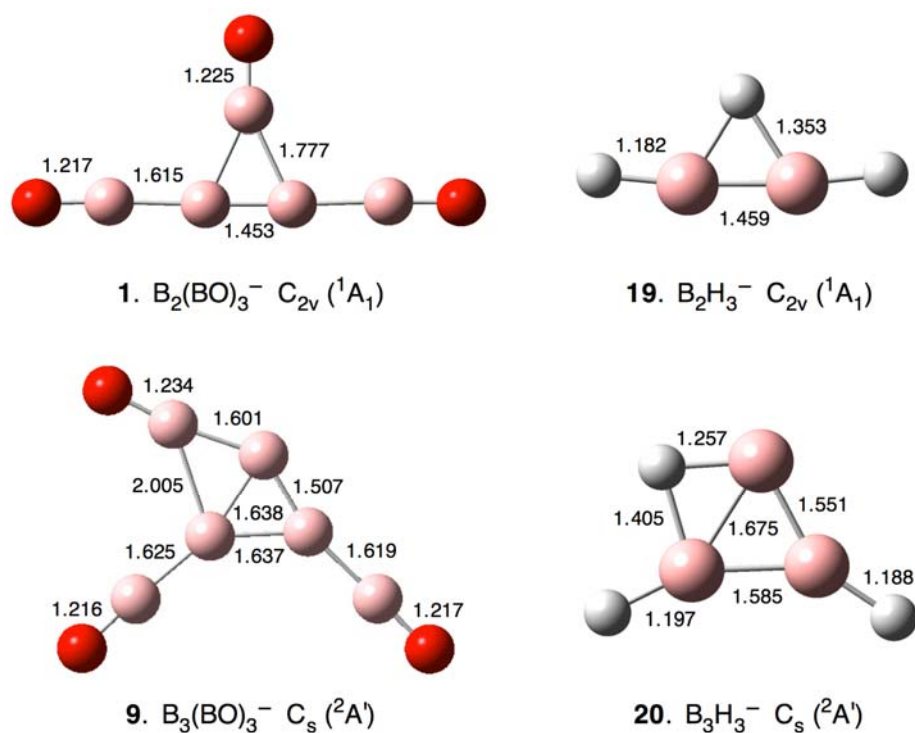


图 3.4 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上获得的 $B_2(BO)_3^-$ (1), $B_3(BO)_3^-$ (9), $B_2H_3^-$ (19) 及 $B_3H_3^-$ (20) 的优化构型。

Fig. 3.4 Optimized cluster structures for $B_2(BO)_3^-$ (1), $B_3(BO)_3^-$ (9), $B_2H_3^-$ (19), and $B_3H_3^-$ (20) at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Bond distances are shown in Å.

3.3.3 分子轨道分析

为进一步了解这些含桥基 μ^2 -BO 新颖团簇的成键特征,我们对分子轨道进行了分析。图 3.5 和 3.6 分别列出了 $B_2(BO)_3^-$ (**1**)和 $B_3(BO)_3^-$ (**9**)的价分子轨道图。由图 3.5 可见, $B_2(BO)_3^-$ 的最高占据轨道(HOMO)反映了中心 B_3 三角的离域 π 键及桥 BO 上氧原子较强的反键作用。 $B_2(BO)_3^-$ 为闭壳层结构, π 型 HOMO 轨道被两个电子占据,这样两个离域 π 电子使得整个阴离子满足 $4n+2$ 规则,具有芳香性。HOMO-1(a_1)主要反映桥基 μ^2 -BO 和硼三角中其余两个硼原子的 σ 键作用,HOMO-2(b_2), HOMO-3 (b_1), HOMO-4 (a_2), HOMO-6 (b_2), HOMO-7 (b_1)主要是端基 μ^1 -BO 和桥基 μ^2 -BO 的硼氧 π 轨道的贡献,HOMO-5 (a_1)主要是硼三角中两个硼原子的形成的 σ 轨道, HOMO-8 (a_1), HOMO-9 (b_2), HOMO-10 (a_1) HOMO-11 (a_1)等主要反映了 B-(μ^1 -BO)的 σ 键作用。值得注意的是 HOMO-13 (a_1)主要为硼的 2p 轨道形成的离域 σ 轨道。而 HOMO-14 (a_1) 和 HOMO-15 (b_2)反映了端基和桥基 BO 中 B-O 之间的 σ 键作用。

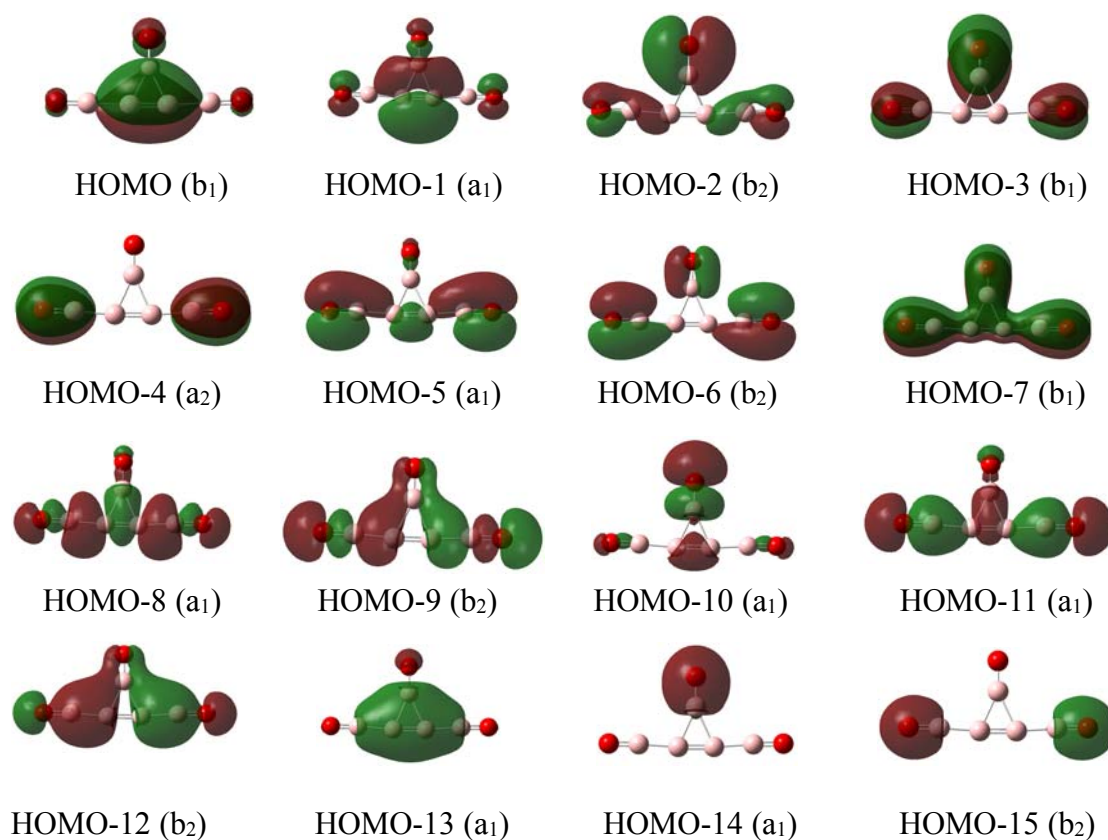


图 3.5 $B_2(BO)_3^-$ (**1**, C_{2v} , 1A_1)的价分子轨道图。

Fig. 3.5 Valence Molecular orbital pictures for $B_2(BO)_3^-$ (**1**, C_{2v} , 1A_1).

图 3.6 列出了 $B_3(BO)_3^-$ (**9**, C_s , $^2A'$) 的价分子轨道图, 其中 HOMO (a') 和 HOMO-2 (a') 轨道主要反映了菱形 B-B-B-B 的离域 σ 键作用。值得一提的是 HOMO-1 (a''), 它是由菱形硼原子的 p 轨道相互交盖形成的离域 π 分子轨道, 同 $B_2(BO)_3^-$ (**1**, C_{2v} , 1A_1) 中的最高占据轨道 HOMO (b_1) 类似, 它们对于维持团簇平面结构有着重要意义。其余的分子轨道与 $B_3(BO)_3^-$ (**1**, C_{2v} , 1A_1) 中的情形类似, 这里不再详述。

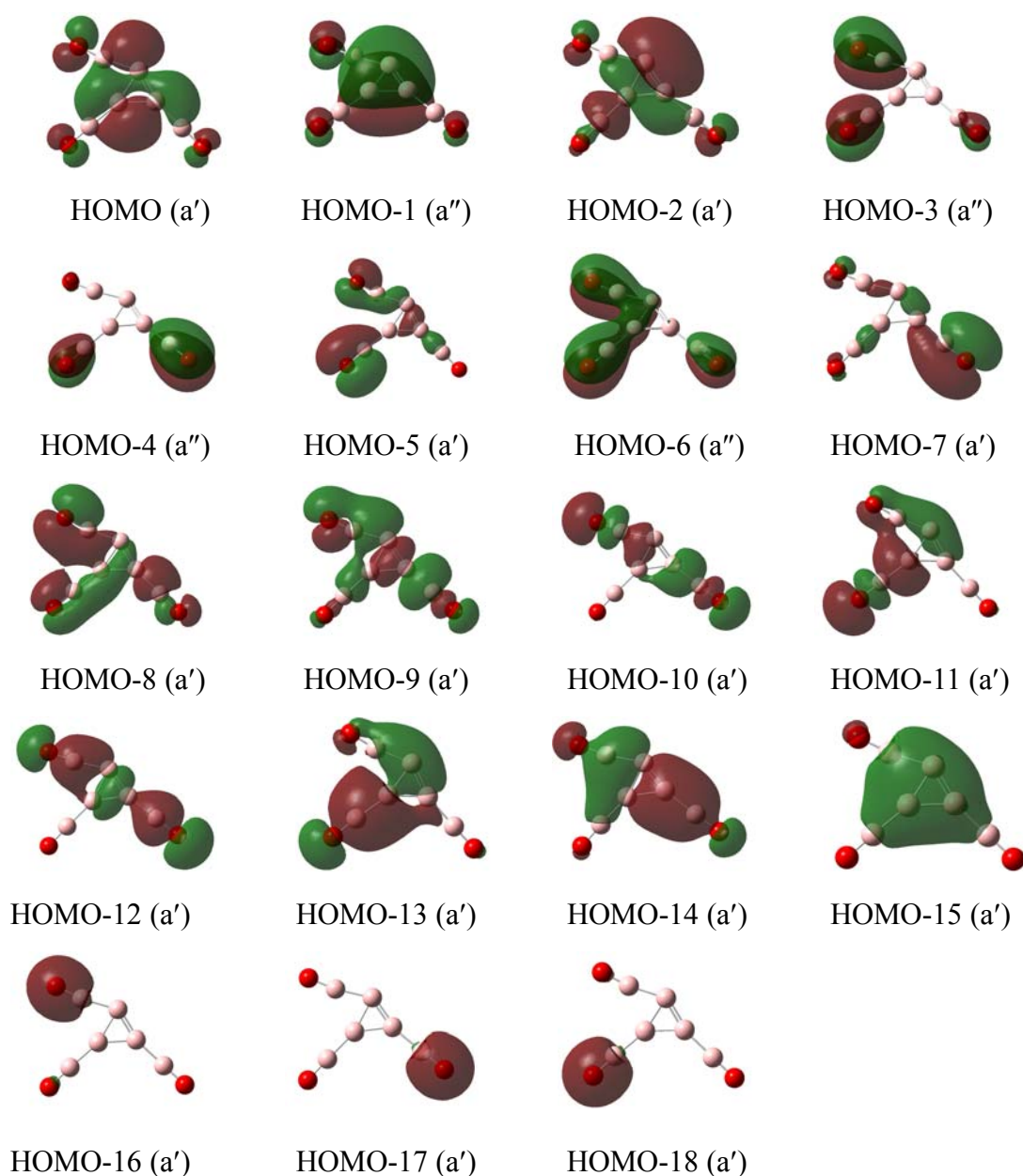


图 3.6 $B_3(BO)_3^-$ (**9**, C_s , $^2A'$) 的价分子轨道图。

Fig. 3.6 Valence Molecular orbital pictures for $B_3(BO)_3^-$ (**9**, C_s , $^2A'$).

3.3.4 AdNDP 分析

硼烷 C_{2v} $B_2H_3^-$ (**19**) 和 C_s $B_3H_3^-$ (**20**) 中含有典型的 B-H-B 三中心二电子 (3c-2e) 离域 σ 键。含桥基 μ^2 -BO 的 $B_2(BO)_3^-$ 和 $B_3(BO)_3^-$ 中也应有多中心离域键, 但分子轨道分析无法给出清晰的离域多中心键图形。

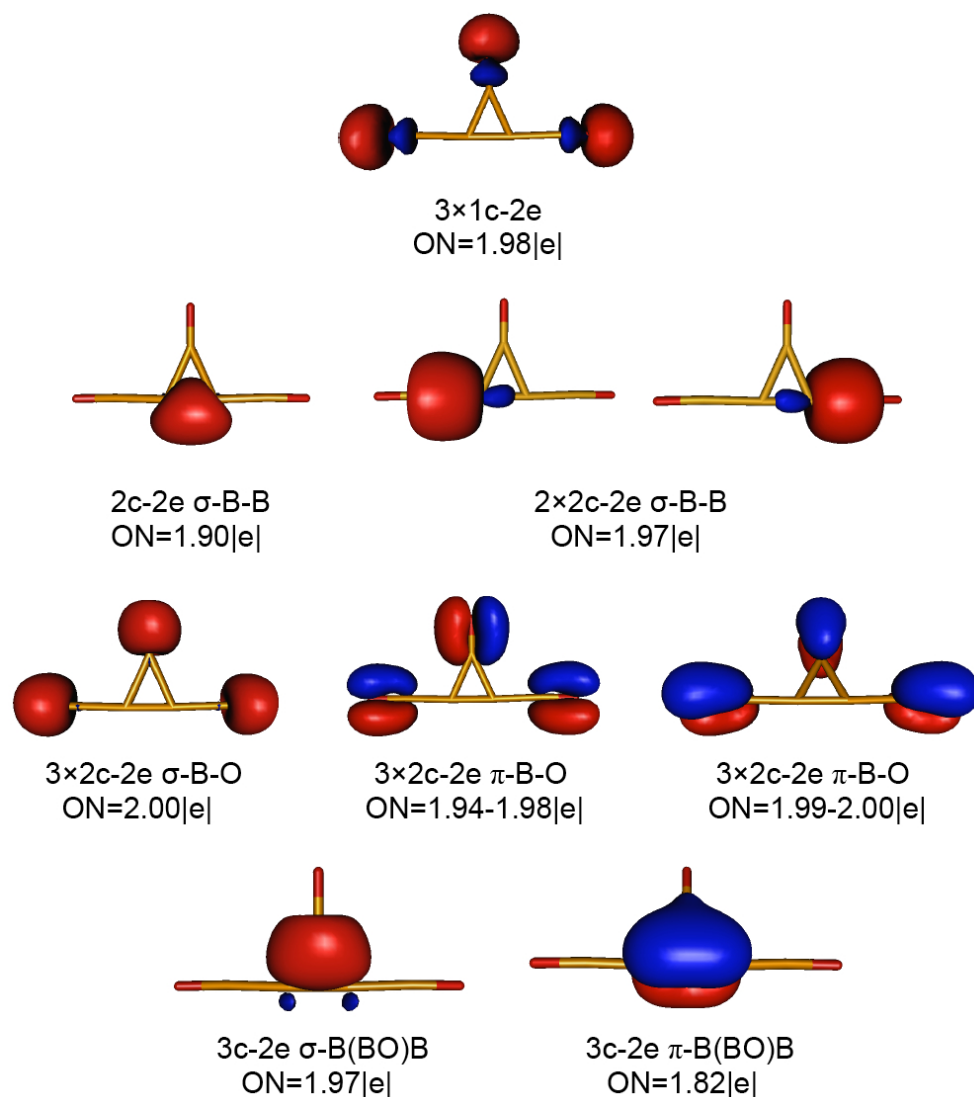


图3.7 B3LYP/6-31G水平上 $B_2(BO)_3^-$ 的AdNDP成键特征图。

Fig. 3.7 AdNDP bonding analysis of $B_2(BO)_3^-$ (**1**) at the B3LYP/6-31G level.

Occupation numbers (ONs) are indicated.

为进一步理解这些团簇的成键特征, 尤其是离域键特征, 我们采用适配性自然密度划分程序(AdNDP) 对 $B_2(BO)_3^-$ (**1**) 和 $B_3(BO)_3^-$ (**14**) 的成键进行了分析。作为自然键轨道(NBO)分析程序的拓展, AdNDP程序对所研究体系的电子结构采用

nc-2e键进行描述, 其中n值最小为1, 最大为所研究体系的总原子数。AdNDP不仅可以和NBO一样分析定域轨道(1c-2e, 2c-2e), 而且弥补了NBO方法不能处理三中心以上离域键功能的不足, 可以利用体系密度矩阵信息搜索出所有的nc-2e键。

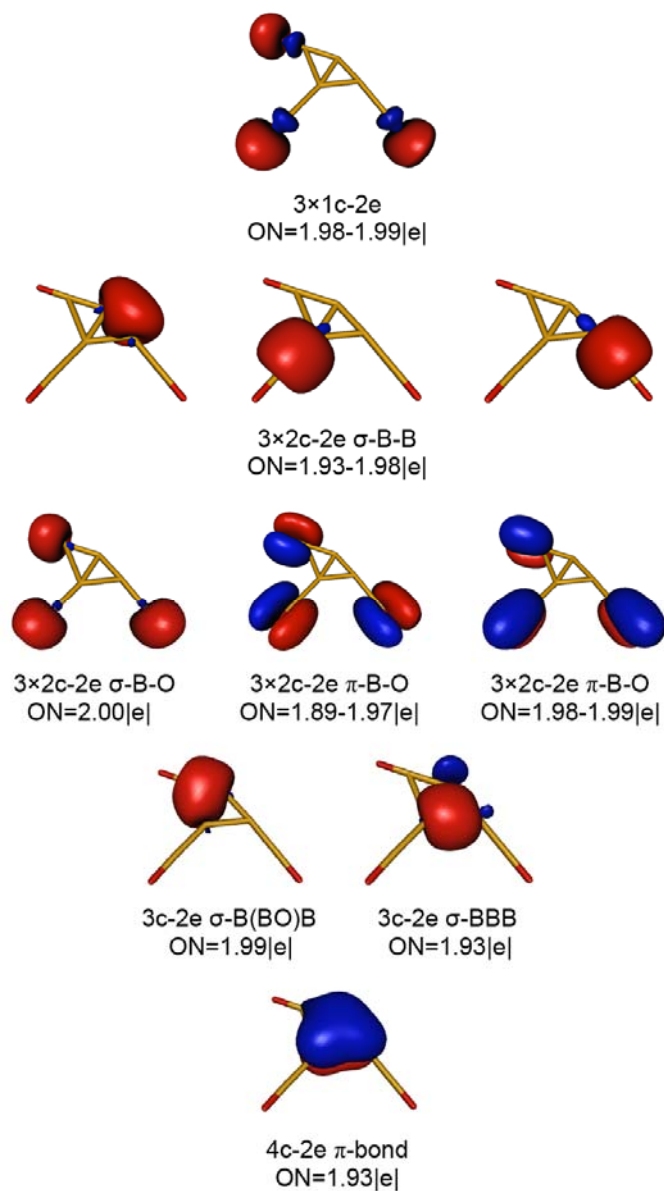


图3.8 B3LYP/6-31G水平上 $B_3(BO)_3^-$ 的AdNDP成键特征图。

Figure 3.8 AdNDP bonding analysis of $B_3(BO)_3^-$ (1) at the B3LYP/6-31G level.

Occupation numbers (ONs) are indicated.

图3.7列出了 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ (1)的AdNDP成键分析结果。 $B_2(BO)_3^-$ 价电子个数为34, 其中3个 $B=O$ 键(3个1c-2e为O原子的孤对电子, 3个2c-2eB-O σ 键, 6个2c-2e B-O π 键) 占24个电子, 3个B-B σ 键占6个电子。如图3.4所示, $B_2(BO)_3^-$ 中 $B=O$

三键及B-B单键约为1.22 Å, 1.62 Å, 表明在该硼氧团簇中端基 μ^1 -BO和 1个桥 μ^2 -BO仍保留了气相中BO自由基的特征。 $B_2(BO)_3^-$ 其余的4个价电子, 其中B-B-B 3c-2e π 键占2个电子, 和硼烷中B-H-B桥类似的3c-2e μ^2 - σ 键占2个电子。在 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ 中, 有两个离域 π 电子同时还有两个 σ 电子。依据休克尔 $4n+2$ 规则, $B_2(BO)_3^-$ 应具有 $\sigma+\pi$ 双重芳香性。与 $B_2H_3^-$ 中的 $\sigma \mu^2$ -H不同, μ^2 -BO不仅可以作为 σ 自由基, 也可以作为 π 自由基。和 $B_3H_3^-$ 结构类似, $B_3(BO)_3^-(9)$ 结构由中心 B_3 三角键连两个端基-BO和一个桥基 μ^2 -BO形成。 $B_3(BO)_3(14)$ 中性和 $B_3(BO)_3^-(9)$ 具有同样的结构。由于AdNDP程序只能分析闭壳层体系, 我们对 $B_3(BO)_3(14)$ 的成键特征进行了AdNDP分析。由图3.8可见, 3个 $B\equiv O$ 和 $B_3(BO)_3^-(1)$ (图3.6)中的BO成键完全类似, 这里不再重复讨论。中心 B_3 和3个端基-BO之间的3个B-B 2c-2e σ 键占6个电子, 另外 B_3 含一个B-B 2c-2e σ 键。剩余的3对电子是: 桥基-BO和 B_3 形成的3c-2e σ 键, B_3 三角中心的3c-2e σ 键, 覆盖 B_4 (桥基-BO及 B_3 三角)菱形的4c-2e π 键。4c-2e π 键的形成进一步表明-BO不仅作为 σ 自由基而且还可作为 π 自由基。

3.4 本章小结

在已报道的硼羰基(BO)化合物中, -BO 主要以端基形式存在。本章采用从头算和光电子能谱确定了含桥基-BO 的 $B_2(BO)_3^-$ 及 $B_3(BO)_3^-$ 的结构。这些发现丰富了-BO 的成键方式, 进一步揭示了富硼硼氧化物和硼烷结构之间有着类似性, 即富硼硼氧微团簇实际就是相应硼烷的硼羰基取代物。此外, 为使富硼硼氧团簇占据能量最低的全局极小结构, 其结构中的端基-BO、桥基-BO 和桥 O 之间存在激烈竞争。值得一提的是, $B_2(BO)_3^-(1)$ 和 $B_3(BO)_3^-(9)$ 的结构、成键和最近文献报道的已合成硼化合物的结构有着密切联系^[140]。如具有 σ 和 π 双重芳香性的 $B_2(BO)_3^-$, 中心 B-B 键长为 1.453 Å, 和 $B\equiv B$ 的键长 1.46 Å 非常接近。综上, 桥基 BO 的发现将帮助人们进一步认识这些与硼烷类似且结构新颖的富硼硼氧团簇。

第四章 含面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇 $B_6(BO)_7^-$

4.1 引言

近些年来, 缺电子体系硼烷的结构和性质受到在理论和实验上受到化学研究者的广泛关注, 以三中心二电子键(3c-2e)为代表的新颖多中心键理论成为现代化学键理论的重要部分^[129]。然而人们对于多面体硼烷体系中菱形四中心二电子(4c-2e)键的研究却明显不足^[142]。近年来, 含有面基 μ^3 -H 和 B-B-B-H 四中心二电子(4c-2e)键的硼烷 $C_{3v} B_6H_7^-$ 阴离子的结构激起了人们的研究兴趣^[143-145]。其中最值得一提的是, K.Hoffmann 等人采用拓扑分析证明了硼烷中菱形 B-B-B-H 四中心二电子(4c-2e)键的存在^[146,147]。前不久, 我们在采用 AdNDP 方法分析 α 型全硼石墨烯时^[148], 发现该体系中存在典型的平面菱形 B-B-B-B 四中心二电子(4c-2e)键。BO 和 H 的等瓣相似性已经在理论和实验上被证实, 是否存在和 $B_6H_7^-$ 类似的硼氧团簇呢?

早在 2005 年, 李思殿等人采用密度泛函理论研究 $C_n(BO)_n$ ($n = 3-7$) 和 C_nH_n ($n = 3-7$) 体系时就提出了“硼羰基”的概念^[60], 认为-BO 和-H 成键类似, 并开始探讨硼氧团簇与硼烷之间的结构关联。“硼羰基”-BO 的概念很快被拓展到过渡金属夹心配合物 $M[(CBO)_n]_2$ ($n=4-6$)^[73]、BO 取代的乙烯、乙炔分子^[61]、完美的四面体 $T_d B(BO)_4$ ^[62] 及笼状 $B_n(BO)_n^{2-}$ ($n=5-12$)^[63] 团簇等体系。2007 年, 翟华金等人在气相中检测到了 BO 的存在^[64], 并采用光电子能谱实验结合密度泛函理论计算确证了 BO 的结构。随后, 他们又采用实验和理论结合的方式确定了线型 $B(BO)_2^-$ ($D_{\infty h}$), $B_2(BO)_2^-$ ($D_{\infty h}$), 三角形 $B(BO)_3^-$ (D_{3h}) 及平面的 $B_4(BO)_n^-$ ($n = 1-3$), $B_{10}(BO)_n^-$ 团簇^[65-68]。这些结果清晰地揭示了硼烷 B_nH_m 与富硼硼氧团簇的结构联系, 富硼硼氧团簇 $B_n(BO)_m$ 实际上就是硼烷 B_nH_m 的硼羰基取代物。 $Au_n(BO)$ ($n=1-3$) 及 $C_n(BO)$ ($n=2,4$) 团簇中的端基 σ -BO 已经在被实验证实^[74]。2010 年, Holger Braunschweig 课题组首次合成并表征了含 $B \equiv O$ 三重键的金属铂配合物反式- $[(Cy_3P)_2BrPt(B \equiv O)]$ ^[72], 为硼羰基化学的发展注入了新的活力。最近, 含 μ^2 -BO 的 $C_{2v} B_5O_3^-$ 及 $C_s B_6O_3^-$ 的结构已被理论和实验确证, 更为重要的是它们和含 μ^2 -H 的 $B_2H_3^-$ 及 $B_3H_3^-$ 十分类似, 进一步表明富硼硼氧团簇与硼烷在结构上存在紧密联系。

然而至今, 在已报道的硼氧团簇中只发现了端基 μ^1 -BO 和桥基 μ^2 -BO, 发现含面基 μ^3 -BO 的硼氧团簇对于完善 BO 与 H 的等瓣相似性研究至关重要。笼状

$B_6H_6^{2-}$ 的类似物 $B_6(BO)_6^{2-}$ 已被理论预测气相中可稳定存在^[149]。如果 $B_6H_6^{2-}$ 的得到一个 H^+ , 将得到稳定的 $B_6H_7^-$, 与之类似, 稳定的 $B_6(BO)_6^{2-}$ 获得 BO^+ 后是否可以得到稳定的 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 呢?而含面基 μ^3 -BO 的 $B_6(BO)_7^-$ 阴离子的结构及稳定性至今尚未见文献报道。本章中, 我们依据 BO/H 的等瓣相似性, 采用从头算方法系统研究了含 μ^3 -X 的 $B_6X_7^-$ (X=BO,H)阴离子团簇的结构及稳定性。值得一提的是, AIM 拓扑分析及 AdNDP 成键分析表明在 $B_6(BO)_7^-$ 阴离子团簇中存在菱形四中心二电子 (4c-2e)离域 σ 键, 与 $B_6H_7^-$ 中的 B-B-B-H 菱形离域键类似, 这进一步将菱形四中心二电子键拓展到了硼氧团簇多面体体系。此外, 对于 $C_{3v} B_6X_7^-$ (X=BO,H)绝热剥离能(ADE)及垂直剥离能(VDEs), 我们的计算结果将为今后的光电子能谱实验提供理论依据。

4.2 理论方法

本章中所有团簇的结构优化采用 B3LYP 和 PBE1PBE^[150]两种杂化密度泛函理论方法, 基组采用标准的 6-311+G(d) 基组(H 原子额外增加一个 p 函数)^[151]。结构优化的基础上进行了波函数稳定性分析和振动频率计算, 验证所研究体系相应的结构是否为势能面上真正的极小。采用 Gaussian03 自带的 NBO3.0 对笼状团簇 $B_6H_7^-$ 及 $B_6(BO)_7^-$ 的成键特征进行了自然键轨道分析。为检测团簇的芳香性特征, 我们在 B3LYP 水平上对团簇笼中心进行了核独立化学位移(NICS)^[152]计算。采用较小的 6-31G(d)基组对 $B_6H_7^-$ 及 $B_6(BO)_7^-$ 等阴离子团簇的成键进行了 AdNDP 分析。 $B_6H_7^-$ 及 $B_6(BO)_7^-$ 的绝热剥离能 ADEs 采用阴离子基态能量和中性基态能量的差值, 而垂直剥离能(VDEs)则采用 TDDFT^[140]和 OVGF^[153]两种方法对照计算。本章中所有计算均采用 Gaussian03 程序, 分子结构和分子轨道图绘制分别采用 CYLview^[154] 和 Molekel 5.4^[155]软件。

4.3 结果与讨论

4.3.1 结构特征

图 4.1 列出了 B3LYP/6-311+G(d,p)水平上含面基 μ^3 -H 的 $C_{3v} B_6H_7^-$ (Fig.4.1A) 和含 μ^3 -BO 的 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ (Fig.4.1B)的优化结构, 并标注了重要的键长数据。为了便于比较, 图 4.1 还列出了 $B_6(BO)_7^-$ 的另两种重要异构体 C_{2v} (Fig.4.1C) 及 C_s (Fig.4.1D), 它们分别含有桥 μ^2 -BO 和端 μ^1 -BO。采用 PBE1PBE 方法的优化得到的结构与之类似, 仅有微小的键长差异, 我们主要围绕 B3LYP 的结果对这些团簇的几何和电子结构进行讨论。

在 $B_6(BO)_7^-$ 的三种异构体中, 具有 C_{3v} 对称性的含 μ^3 -BO的 $B_6(BO)_7^-$ 与多面体硼烷 $B_6H_7^-$ 类似均为体系势能面上的真正极小结构, 且能量最低。对称性为 C_{2v} 及 C_s 的结构在CCSD(T)//B3LYP水平上能量比 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 结构分别高出0.42和0.44eV。其中含有桥 μ^2 -BO 的 C_{2v} $B_6(BO)_7^-$ 在B3LYP水平上有一个 $56i\text{ cm}^{-1}$ 的虚频, 表明其为势能面上的过渡态, 如果沿着虚频的振动方向消除虚频后则得到含 μ^3 -BO的 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 。有趣的是, 在 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 结构中 $B\equiv O$ 三重键($1\sigma+2\pi$) 保持完好。比如 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 中的端基 μ^1 - $B\equiv O$, 计算得到的硼氧键长介于1.206 Å到1.208 Å, 和BO自由基及 $B(BO)_2$ 中的 $B=O$ 键长1.203 Å及1.209 Å非常类似。需要指出的是, 面基 μ^3 - $B\equiv O$ 中的硼氧三键键长为1.216 Å, 比端基 μ^1 - $B\equiv O$ 中略长。然而, 依据文献报道的已合成的含 $B\equiv O$ 三键的配合物反式- $[(Cy_3P)_2BrPt(B\equiv O)]$, 及我们之前系统研究过的硼氧团簇, 可知 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 团簇中的BO基团均为硼氧三重键。

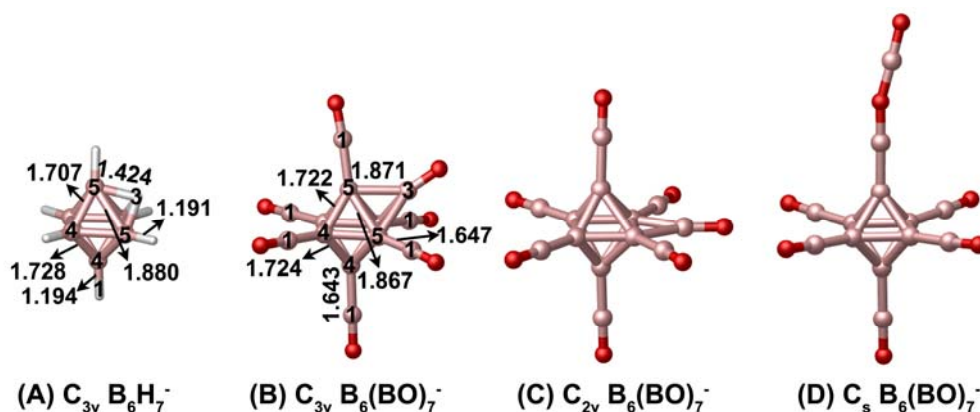


图4.1 B3LYP水平上 C_{3v} $B_6H_7^-$ 和 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 的优化结构(标注了重要的键长数据, 两种重要异构体 C_{2v} 和 C_s 的优化结构也同时列出)。

Fig.4.1 Geometric structures of C_{3v} $B_6H_7^-$ and C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ with the selected bond lengths (Å) indicated at B3LYP. Equivalent μ^n -B/H atoms are labeled with the same number of n in (A) and (B). Two important isomers (C) and (D) containing μ^2 -BO and μ^1 -BO are also listed for comparison with (B).

除 μ^3 -BO外, 在 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 结构中存在三种不同配位的硼原子(图4.1中已标注)。 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 中的硼原子可以分为 B^1 (端基 $B\equiv O$ 中的 μ^1 -B)、 B^3 (面基 $B\equiv O$ 中的 μ^3 -B)、 B^5 (和面基 $B\equiv O$ 相键连的 μ^5 -B)以及 B^4 (和面基 $B^5B^5B^5$ 面相对的 μ^4 -B)。在这些硼硼键中, B^1 - B^4 及 B^1 - B^5 键长为1.643-1.647 Å, 它们为典型的单键; B^4 - B^4 及 B^4 - B^5

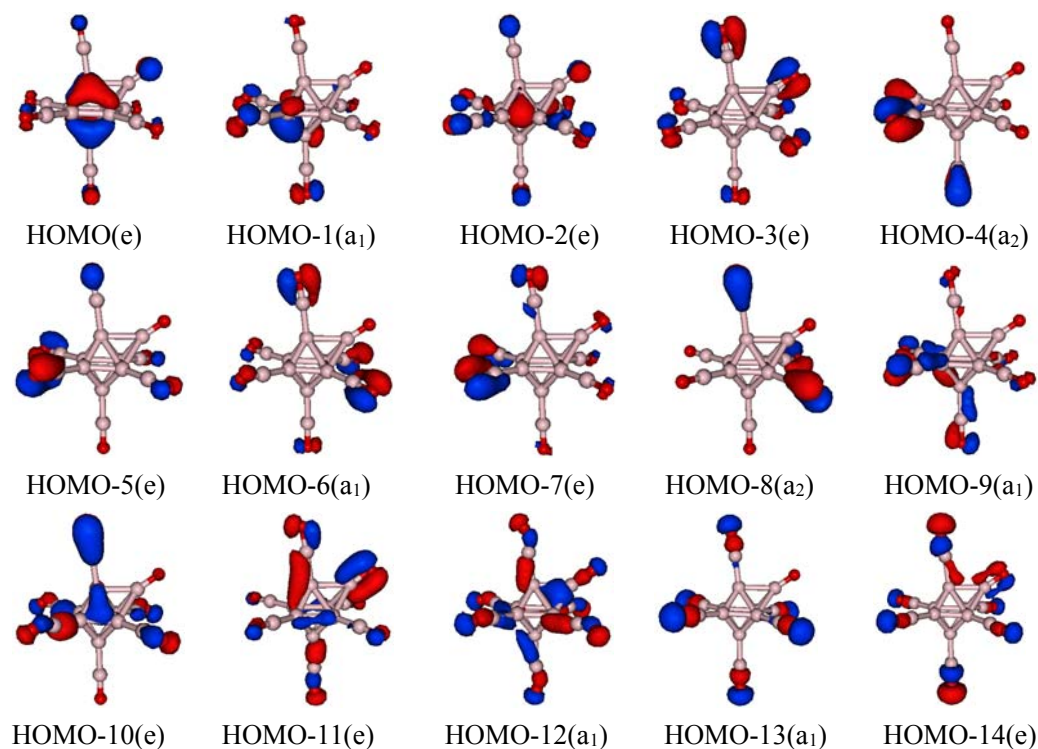
键长为1.722-1.724 Å，它们为一般的硼笼多面体骨架硼硼键；而 B^5-B^5 及 B^3-B^5 键长分别为1.867 Å和1.871 Å，它们为比较弱的硼笼多面体骨架硼硼键。

需要指出的是， $B^3-B^5-B^5$ 三角面与相邻的 $B^5-B^5-B^4$ 三角面形成的二面角为178.98°，近乎形成完美的 $B^3-B^5-B^5-B^4$ 平面，由此可认为 $C_{3v} B_6(BO)_7$ 结构中存在三个等价的 $B^3-B^5-B^5-B^4$ 菱形。

4.3.2 成键特征

$C_{3v} B_6(BO)_7$ 中面基 μ^3-BO 携带的自然电荷为+0.16|e|，与 $B_6H_7^-$ 中面基 μ^3-H 携带的电荷+0.18|e|很接近，进一步证明BO基团与H的类似性。韦伯键级 $WBI_{\mu^1-B=O}=1.89\sim 1.90$ 和 $WBI_{\mu^3-B=O}=1.77$ ，表明端基 $\mu^1-B=O$ 中硼与氧的作用要比面基 $\mu^3-B=O$ 中略强。振动频率分析可以帮助我们区分 $C_{3v} B_6(BO)_7$ 结构中的端基和面基 $B=O$ ，端基 $B=O$ 的反对称伸缩振动频率为1989~1992 cm^{-1} ，对称伸缩振动频率为2004 cm^{-1} ，而面基 $B=O$ 的伸缩振动频率为1857 cm^{-1} ，我们期望在未来的红外或拉曼光谱中可以观察到这些特征振动频率。

为揭示 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 的结构特征，我们对它们的分子轨道(MO)进行了分析，图4.2列出了 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 的价分子轨道图。



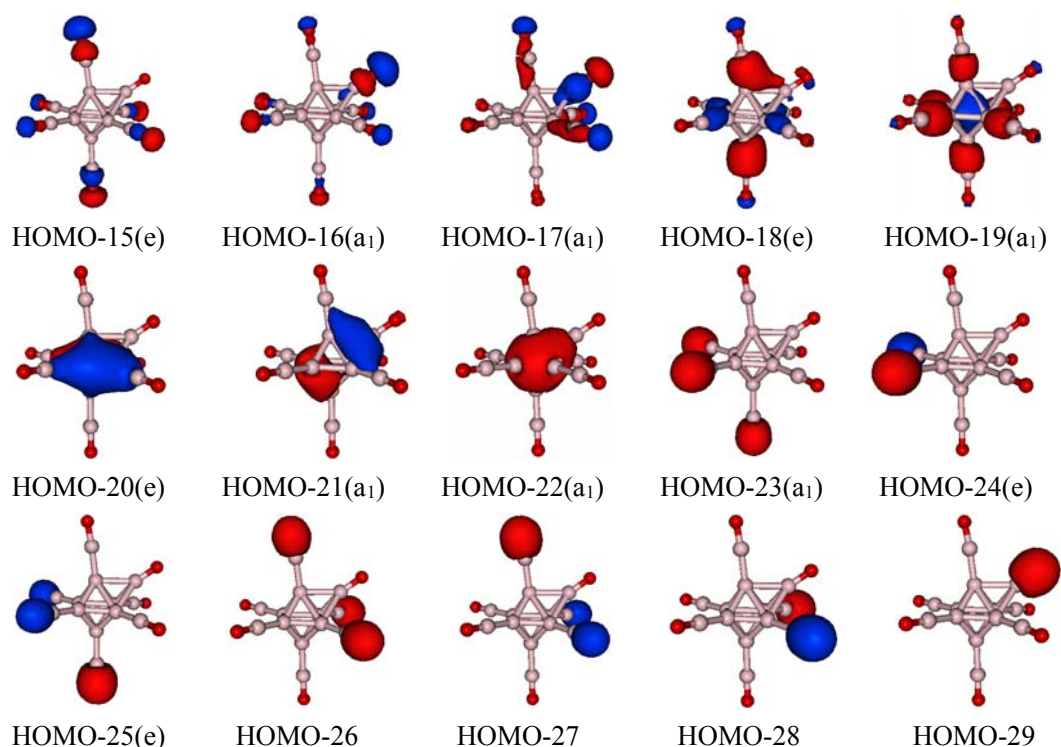


图 4.2 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 的价分子轨道图，对于简并轨道只列了其中一个。

Figure 4.2 Valence Molecular orbital pictures for C_{3v} $B_6(BO)_7^-$. For doubly degenerate orbitals, only one of them is depicted.

由图 4.2 可见，简并的最高占据轨道(HOMO)主要是硼笼多面体中几个 B_3 三角形的三中心二电子离域 σ 轨道的贡献，HOMO-1(a_1)反映了面基 μ^3 -BO 正对着的硼笼多面体三角形存在离域 σ 键作用，简并的 HOMO-2(e)也有离域 σ 轨道的贡献。HOMO-3(e)~ HOMO-17(a_1)主要包含了 BO 基团中的 π 键及 O 上的孤对电子轨道的贡献。HOMO-18(e)，HOMO-19(a_1)反映了硼笼多面体与 BO 基团的相互作用，HOMO-19(a_1)，HOMO-22(a_1)轨道表明整个笼状结构具有三维芳香性。HOMO-20(e)，HOMO-21(a_1)主要反映了笼状多面体结构中离域 σ 键作用。其余的轨道主要包含 O 孤对电子的作用，这里不再详述。

霍夫曼等人通过电子密度拓扑分析，发现在 C_{3v} $B_6H_7^-$ 中三个等价的准平面 $H^3-B^5-B^5-B^4$ 菱形中存在(3,+1) 环临界点而不存在 $B^5-B^5(3,-1)$ 键临界点，从而提出 $H^3-B^5-B^5-B^4$ 菱形中存在新颖的四中心二电子键。然而 Jacobsen 等人却认为这些临界点还不能直接和四中心二电子键相关联。更直接的揭示这些新颖的 $B^4-B^5-B^5-H^3/B^3$ 菱形四中心二电子键是必要的。

自然键轨道(NBO)分析可以帮助我们了解 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 的成键特征，表 4.1 列

出了相关参数。

表 4.1 B3LYP 水平上 $B_6X_7^-$ ($X=BO,H$) 中 μ^3 -BO/H ($q/|e|$) 的自然电荷、H/ B_m-B_n 的韦伯键级(WBI_{m-n})、H/ B^3 的总键级、最低振动频率及能隙。

Table 4.1 Natural atomic charges of μ^3 -BO/H ($q/|e|$), Wiberg bond indices of H/ B_m-B_n (WBI_{m-n}), total valences of H/ B^3 (Val.), the lowest vibrational frequencies ($\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$), HOMO-LUMO gaps ($\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$) of $B_6X_7^-$ ($X=BO,H$) at the B3LYP level.

	q	WBI ₁₋₄	WBI ₁₋₅	WBI ₄₋₄	WBI ₄₋₅	WBI ₅₋₅	WBI ₃₋₅	Val.	$\nu_{\min}$	ΔE_{gap}
$B_6(BO)_7^-$	+0.16	0.90	0.90	0.63	0.65	0.49	0.39	3.13	+59	5.58
$B_6H_7^-$	+0.18	0.96	0.96	0.65	0.70	0.47	0.30	0.97	+368	5.36

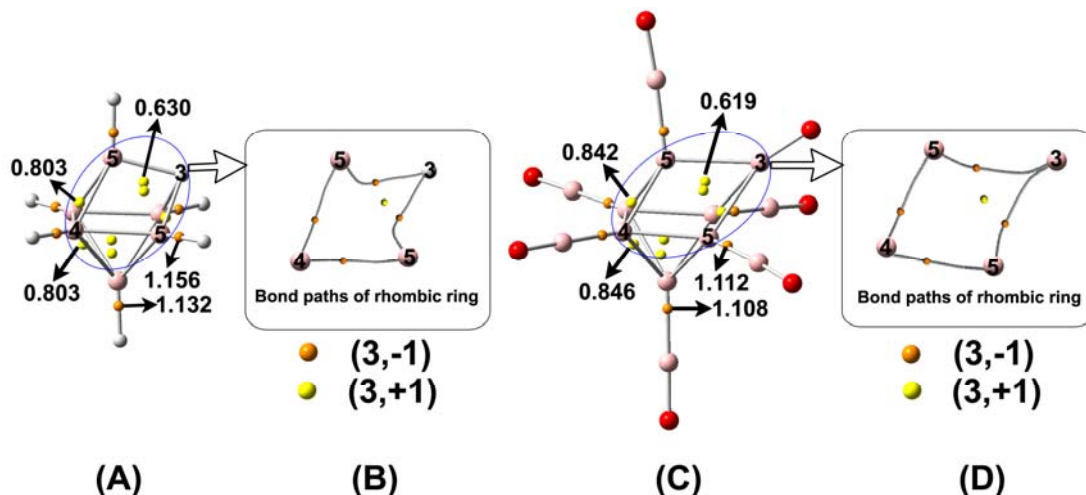


图 4.3 $B_6H_7^-$ 和 $B_6(BO)_7^-$ 的 AIM 拓扑分析临界点电荷密度及菱形键径。

Fig.4.3 Topological AIM analysis of $B_6H_7^-$ (A, Ref. 9.) and $B_6(BO)_7^-$ (C, at MP2/6-311+G(d) level) and their bond paths of rhombic $H^3-B^5-B^5-B^4$ (B) and $B^3-B^5-B^5-B^4$ (D) rings. The orange and yellow points stand for (3,-1) BCPs and (3,+1) RCPs, respectively.

首先,由韦伯键级数据可知, B^1-B^4 , B^1-B^5 为最强的硼硼键(WBI=0.90), B^4-B^4 , B^4-B^5 次之(WBI=0.63 and 0.65), B^5-B^5 , B^3-B^5 最弱(WBI=0.49 and 0.39)。显然,在 $B_6(BO)_6^{2-}$ 的三角面上加一个 BO^+ 将显著削弱 B^5-B^5 键,然而 B^5-B^5 和 B^3-B^5 键级之和为0.88,与 B^1-B^5 键级0.90很接近。实际上,加一个 BO^+ 可以在 $B^3-B^5-B^5-B^5$ 四面体上形成3个 $B^3-B^5-B^5$ 三中心二电子键。

依据Bader的AIM理论,我们可以通过分析临界点的电荷密度来确定成键的

特征(见图4.3)。和 $B_6H_7^-$ 类似, $B_6(BO)_7^-$ 的AIM分析结果揭示 B^5-B^5 间不存在(3,-1)键临界点, 而存在三个等价的(3,+1) $B^3-B^5-B^5-B^4$ 环临界点。 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 中环临界点的电荷密度为0.619 |e|, 与 $B_6H_7^-$ 中的0.630 |e|相近, C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 中三个3c-2e $B^3-B^5-B^5$ 应进一步拓展为三个 $B^3-B^5-B^5-B^4$ 4c-2e 键。

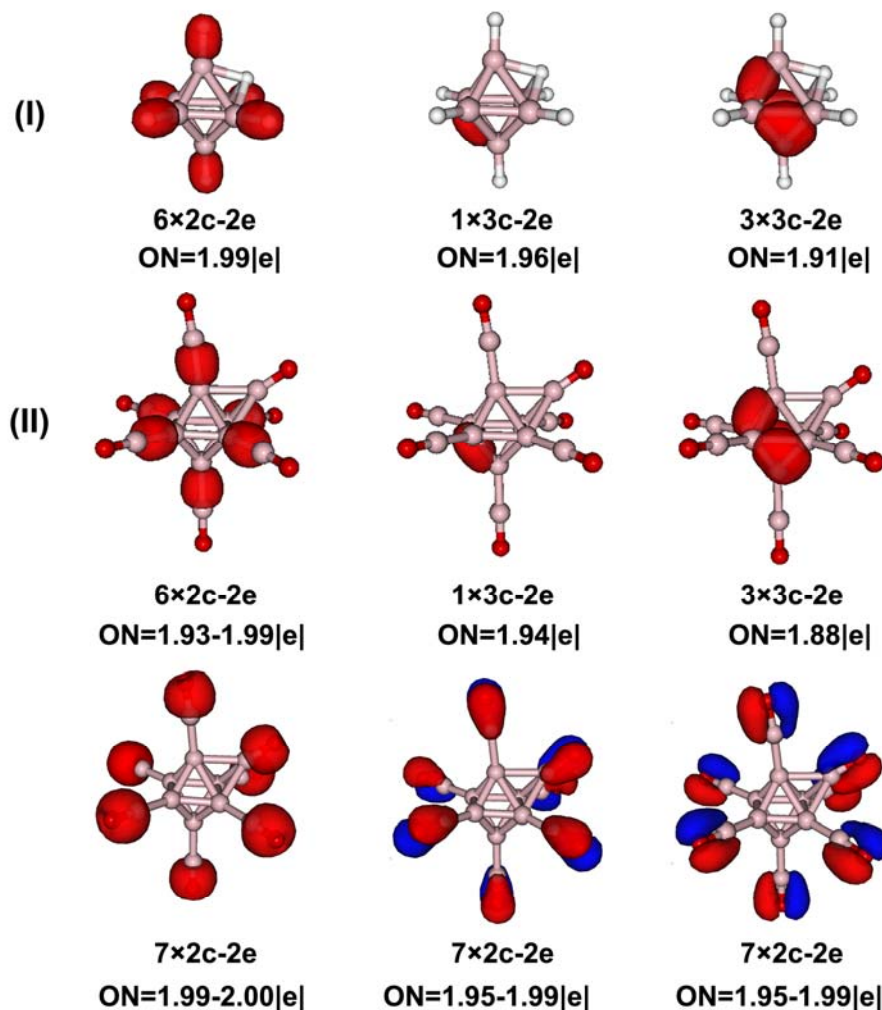


图 4.4 AdNDP 分析得到的 C_{3v} $B_6H_7^-$ (I) 和 $B_6(BO)_7^-$ (II) 的 2c-2e 和 3c-2e 键, ON 为电子占居数。

Fig.4.4 The 2c-2e and 3c-2e localized molecular orbitals of C_{3v} $B_6H_7^-$ (I) and $B_6(BO)_7^-$ (II) obtained by AdNDP analyses. The ON denotes the occupation numbers on the localized orbitals.

对 $B_6(BO)_7^-$ 中存在的菱形 $B^3-B^5-B^5-B^4$ 四中心二电子键, AdNDP 程序可以给出更形象直观的描述。Olson and Boldyrev 等人已使用 AdNDP 程序成功地分析了四面体硼烷 B_4H_4 和八面体硼烷 $B_6H_4^-$ 。由图 4.4 可知, $B_6H_7^-$ 含 6 个 2c-2e B-H 键,

1个 $B^4-B^4-B^4$ 3c-2e键, 3个 $B^4-B^4-B^5$ 3c-2e键; 而 $B_6(BO)_7^-$ 含3个 B^1-B^4 及 B^1-B^5 2c-2e键, 1个 $B^4-B^4-B^4$ 3c-2e键, 3个 $B^4-B^4-B^5$ 3c-2e键, 7个B-O 2c-2e键及14个O的孤对。显然, 这样的AdNDP成键模式会使 $B_6H_7^-$ 和 $B_6(BO)_7^-$ 分别剩余6.38, 7.06e。

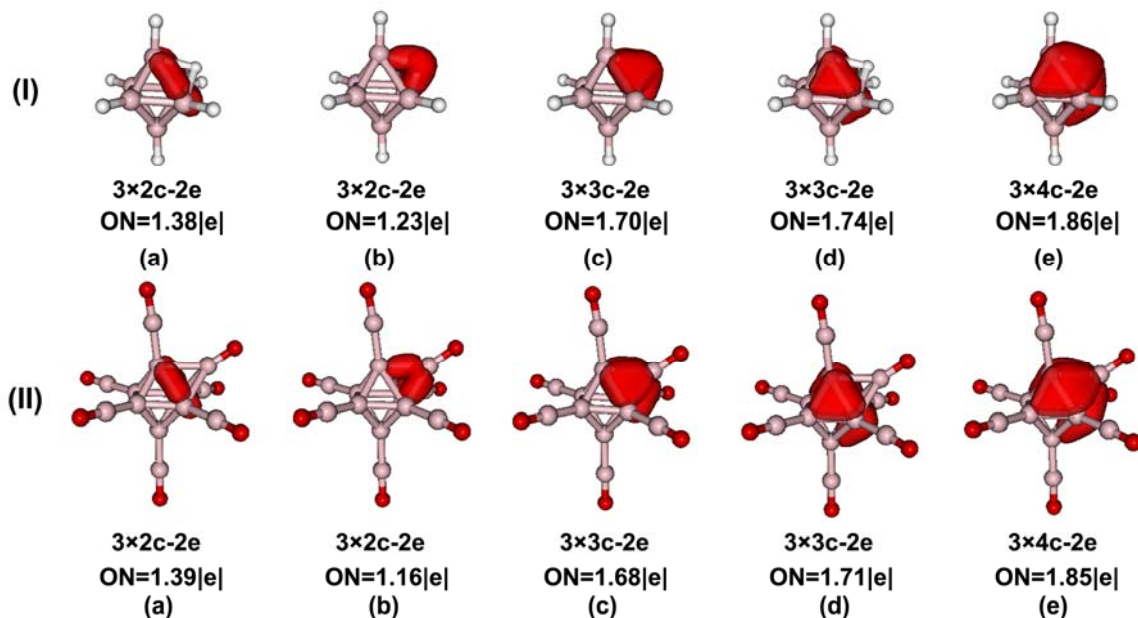


图 4.5 C_{3v} $B_6H_7^-$ (I) and $B_6(BO)_7^-$ (II) 剩余电子的五种 AdNDP 成键模式。

Fig.4.5 Five possible symmetry-adapted AdNDP bonding patterns of C_{3v} $B_6H_7^-$ (I) and $B_6(BO)_7^-$ (II). The ON denotes the occupation numbers on the localized orbitals.

对于剩余的电子, 图 4.5 列出了五种可能的方案, 我们可以依据电子占居数来判断这些方案的合理性。对于 $B_6(BO)_7^-$ 剩余电子全形成 2c-2e 键的方案, B^5-B^5 和 B^3-B^5 的电子占居数仅为 1.16|e| 和 1.39|e|, 远小于经验值 1.60|e|, 所以这种方案不可能, 应该排除。两种 3c-2e 的方案, $B^3-B^5-B^5$ 和 $B^5-B^5-B^4$ 的电子占居数分别为 1.68|e| 和 1.71|e|, 说明它们的可能性比较接近, 而 4c-2e $B^3-B^5-B^5-B^4$ 可以给出最高的电子占居数 1.85|e|, 因此我们认为这种方案最为合理。与之类似, $B_6H_7^-$ 也是最后一种方案最为合理。

依据等瓣相似性及等电子体原理, 我们进一步研究了 $B_6H_6(\mu^3-BO)^-$, $B_6H_6(\mu^3-BS)^-$ 和 C_{3v} $B_6H_6(\mu^3-CO)$, $B_6H_6(\mu^3-CS)$ 系列团簇的结构和成键。在 B3LYP/6-311+G(d)理论水平上, 这些含有面基 μ^3-X ($X=BO, BS, CO, CS$) 的新颖结构均为势能面上真正的极小。图 4.6 列出了 B3LYP/6-311+G(d)水平上 C_{3v}

$B_6H_6(\mu^3-BO)^-$, $C_{3v} B_6H_6(\mu^3-BS)^-$, $C_{3v} B_6H_6(\mu^3-CO)$, $C_{3v} B_6H_6(\mu^3-CS)$ 的优化结构。作为 $B_6H_7^-$ 单取代物, 它们均为稳定结构且含有新颖的 $B^4-B^5-B^5-B^3$ (or C^3) $4c-2e$ 键。这些含面基 μ^3 -CO 和 μ^3 -C 的新颖团簇将进一步丰富含平面菱形四中心二电子键的多面体体系。

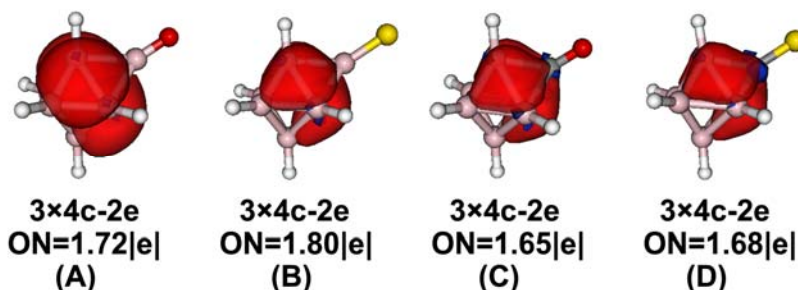
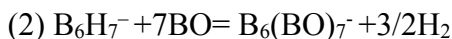
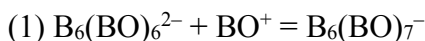


图 4.6 AdNDP 分析得出的 $B_6H_6(\mu^3-BO)^-$ (A), $B_6H_6(\mu^3-BS)^-$ (B), $C_{3v} B_6H_6(\mu^3-CO)$ (C) 和 $B_6H_6(\mu^3-CS)$ 的四中心二电子 ($4c-2e$) 离域键。

Fig.4.6 $4c-2e$ localized molecular orbitals in $B_6H_6(\mu^3-BO)^-$ (A), $B_6H_6(\mu^3-BS)^-$ (B), $C_{3v} B_6H_6(\mu^3-CO)$ (C), and $B_6H_6(\mu^3-CS)$ (D). The ON values denote the occupation numbers of the localized orbitals.

4.3.3 可能的合成途径及绝热电子剥离能(ADE)、垂直剥离能(VDEs)

为探讨 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 的热力学稳定性, 我们设计了如下两个反应:



在 B3LYP 水平上, 反应(1)和(2)均为放热反应, 反应前后焓变分别为-328.7, -993.7 kcal/mol(包括零点能校正), 表明理论上 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 容易被合成。此外, 由表 4.1 可知, $B_6(BO)_7^-$ 团簇较大的 HOMO-LUMO 能隙 $\Delta E_{gap}=5.58$ eV 也进一步支持其稳定性。

为将来便于光电子能谱实验表征 $C_{3v} B_6H_7^-$ 和 $B_6(BO)_7^-$, 我们分别采用 TD-DFT 和 OVGF(full)两种方法对它们的 ADE 和 VDEs 值进行了计算。

对于这些团簇, 第一垂直剥离能 $VDE(X)$ 对应于从简并的 HOMO(e)轨道上垂直剥离一个电子, 终态为 $^2A''$; 而第二垂直剥离能 $VDE(A)$ 对应于从 HOMO-1(a_1)轨道上垂直剥离一个电子, 终态为 $^2A'$ 。比如 $B_6(BO)_7^-$, 由表 4.2 可知, 在 TD-B3LYP 水平上, ADE, $VDE(X)$, $VDE(A)$ 分别为 7.58 eV, 7.75 eV, 8.25 eV。此外, PBE1PBE 与 B3LYP 给出的结果吻合良好。值得一提的是, OVGF 方法计算得到的 VDEs

值和 TD-DFT 结果也很一致。高的极化强度(>0.88)表明 $B_6X_7^-$ ($X=BO,H$) 电子剥离的过程为单激发过程, 多参考态作用可以忽略。

表4.2 TD-DFT和OVGF两种方法下计算的 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 和 $B_6H_7^-$ 的绝热电离能和垂直剥离能。^{a)}考虑到姜-泰勒效应, 我们计算 $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ 和 $B_6H_7^-$ 团簇的第一和第二激发态采用 C_s 对称性。^{b)} 括号中标注了采用OVGF方法时的极化强度值。

Table 4.2 Calculated low-lying ADE and VDE values (eV) of $C_{3v} B_6(BO)_7^-$ and $B_6H_7^-$ at various levels.

^{a)} The first and second excited states of these anions use C_s descriptions because their real electronic structures possess C_s symmetry due to Jahn-Teller distortions. ^{b)} Values in parentheses represent the pole strength values from OVGF approach.

		Final	B3LYP		PBE0	
		state ^a	TDDFT	OVGF ^b	TDDFT	OVGF ^b
$C_{3v} B_6(BO)_7^- (^1A_1)$	ADE		7.58		7.75	
	VDE(X)	$^2A''$	7.75	7.49(0.90)	7.89	7.51(0.90)
	VDE(A)	$^2A'$	8.25	8.22(0.90)	8.42	8.27(0.90)
$C_{3v} B_6H_7^- (^1A_1)$	ADE		3.87		3.95	
	VDE(X)	$^2A''$	4.23	4.16(0.90)	4.30	4.17(0.90)
	VDE(A)	$^2A'$	4.85	4.89(0.90)	4.96	4.95(0.90)

4.4 本章小结

本章我们采用密度泛函方法研究了含面基 μ^3 -X的 $B_6X_7^-$ ($X=BO,H$) 团簇的结构与稳定性。AdNDP成键分析清晰地揭示在 $B_6X_7^-$ ($X=BO,H$) 阴离子团簇中存在菱形四中心二电子 (4c-2e) 离域 σ 键。TDDFT和OVGF方法下计算的绝热剥离能(ADE)及垂直剥离能(VDEs)为进一步的光电子能谱实验提供了理论依据。本章对 $B_6(BO)_7^-$ 和 $B_6H_7^-$ 的理论研究将BO与H的等瓣相似性拓展至整个 μ^n -BO/H($n=1-3$)系列, 从而进一步丰富硼羰基化合物研究领域。

第五章 $C_nO_n^{-/0}(n=2-3)$ 团簇的结构和性质研究

5.1 引言

除 CO 及 CO₂ 外, 最小的碳氧团簇就是乙二酮 C₂O₂。CO、CO₂ 的结构和性质早已被确定, 而乙二酮 C₂O₂ 在热力学上却不稳定, 极易解离为两个 CO 分子。早在 1913 年, Staudiger 和 Anthes 就试图制备 C₂O₂, 但没有成功^[156]。1968 年, Birney 和 Berson 设计了合成路线并尝试合成 C₂O₂, 实验仍以失败而告终^[157]。此后, 一系列的相关研究工作都未能得到稳定的 C₂O₂^[158-160]。Dawson 等^[161]宣称通过质谱实验应该就可以证明 C₂O₂ 为产生 C₂O₂⁺ 过程中的中间体, 但 Schroder 等^[162]对此持有异议, 他们认为通过这样的实验不可能获得与 C₂O₂ 相关的有价值的数。尽管 C₂O₂⁺, C₂O₂²⁻ 及靠范德华作用稳定的 (CO)₂ 等已有文献报道, 且 C₂O₂²⁻ 的稳定性已被红外光谱证明^[163-166], 但揭示中性 C₂O₂ 的结构和稳定性仍然是一大难题。此外, 理论研究者发现: 与 O₂ 类似, 线型三重态的 C₂O₂ 是势能面上真正的极小结构。尽管有非线性结构的可能性, 但理论预测的中性 C₂O₂ 基态为线型结构, 且电子态为 $^3\Sigma_g^-$ ^[167]。三重态的 C₂O₂ 虽然比两个自由的 CO 基态的能量要高, 但由于 C₂O₂ 解离为两个 CO 的过程是自旋禁阻的, 所以应该可以得到稳定的线型三重态的 C₂O₂^[102]。Schroder 等人对 C₂O₂ 单重态和三重态的势能交叉点进行了相关计算, 并结合实验确定了 C₂O₂ 为短命分子^[162]。

与 C₂O₂ 类似, 完美的三角形 D_{3h} C₃O₃ 中性结构在理论上也不稳定^[105], 其单重态 D_{3h} 结构为势能面上的二级鞍点。最近的文献中, 基于对 C_nO_n (n=2-6) 系列中性团簇分子轨道的详尽分析, Borden 等人认为 C₃O₃ 的基态结构应为单重态^[118]。

本章我们采用从头算方法探讨了 C_nO_n^{-/0} (n=2,3) 团簇的结构及成键特点, 并预测了它们阴离子的绝热剥离能(ADE)及垂直电离能(VDEs)。

5.2 理论方法

采用 B3LYP^[137] 和 MP2^[168] 两种方法在 aug-cc-pVTZ^[138] 基组对 C₂O₂^{-/0} 和 C₃O₃^{-/0} 团簇的结构进行了优化, 在 B3LYP 优化基础上进行了频率分析, 确证相应结构为体系势能面上真正的极小。采用 Gaussian03^[122] 自带的 NBO3.0 对 C₂O₂^{-/0} 和 C₃O₃^{-/0} 团簇的成键特征进行了自然键轨道分析。此外, 由于 AdNDP 方法给出的结果对基组不敏感, 所以我们采用较小的 6-31G(d) 基组对 C₃O₃⁻ 团簇阴离子成

键进行了 AdNDP^[124]分析。绝热电离能(ADE)由优化后的阴离子能量和中性结构能量之差得到,而垂直电离能(VDE)则由优化后的基态阴离子能量和在阴离子基态结构下中性结构的能量之差得到。在 B3LYP 优化构型的基础上进行了 CCSD(T)^[139]单点能计算。采用 OVGF(Outer Valence Green Function)^[153]方法计算了从阴离子基态不同轨道激发单电子所需的垂直剥离能(VDEs)。本章中所有计算均采用 Gaussian03 程序,分子结构和分子轨道图绘制分别采用 CYLview^[154] 和 Molekel 5.4 软件^[155]。

5.3 结果与讨论

5.3.1 结构及稳定性

图 5.1 列出了 B3LYP 水平上 C_2O_2^- (1), C_2O_2 (2), C_3O_3^- (3) 和 C_3O_3 (4)的优化结构。MP2 方法优化的构型和 B3LYP 方法相同,只是键长略有变化,下面的讨论主要基于 B3LYP 方法给出的结果。 C_2O_2^- (1)的基态结构为轻微畸变的 C_{2h} 构型,而三重态的 C_2O_2 中性的基态结构则为完美的线型结构。 C_3O_3^- 的基态结构为完美的正三角形。频率分析表明, C_2O_2^- (1), C_2O_2 (2), C_3O_3^- (3)均为势能面上的真正极小结构。

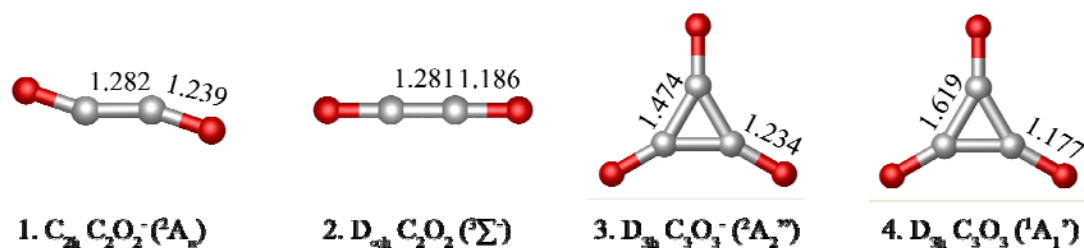


图 5.1 C_2O_2^- (1), C_2O_2 (2), C_3O_3^- (3) 和 C_3O_3 (4)在 B3LYP 水平上优化的构型。

Fig.5.1 Optimized structures of C_2O_2^- (1), C_2O_2 (2), C_3O_3^- (3) and C_3O_3 (4) with bond lengths indicated in Å at B3LYP level.

需要指出的是,具有正三角形构型的单重态 C_3O_3 (4)中性结构则被证明是势能面上的二级鞍点,消除虚频后则直接解离为三个 CO 分子。在 $\text{C}_{2h} \text{C}_2\text{O}_2^-$ (1)和 $\text{D}_{oh} \text{C}_2\text{O}_2$ (2)中,C-C 键长分别为 1.282 和 1.281 Å,为典型的 C=C 双键,而在正三角形的 C_3O_3^- (3)中,C-C 键长为 1.474 Å,为典型的 C-C 单键。需要指出的是, C_3O_3 中性结构中,C-C 键长为 1.619 Å,表明碳与碳之间的作用较弱,所以容易解离为 CO 分子。而在这些结构中,C-O 键长在 1.177~1.239 Å 之间,为典型的 C=O 双键。值得注意的是 C_2O_2^- 和 C_3O_3^- 阴离子中的 C-O 键长比相应的 C_2O_2 和

C_3O_3 中性结构要长 0.05 Å 左右, 主要由于阴离子中额外的电子使得 O 原子之间的排斥力增大, 从而使 C-O 键变长。

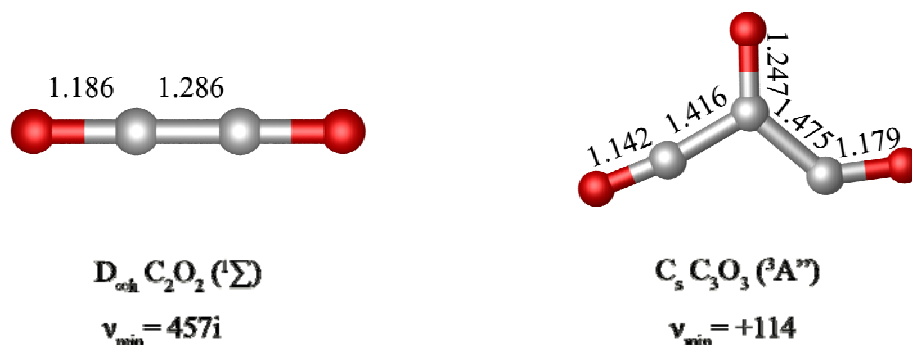


图 5.2 单重态线型 C_2O_2 和三重态 $C_s C_3O_3$ 在 B3LYP 水平上优化的构型。

Fig.5.2 Optimized singlet liner structures of C_2O_2 , and triplet $C_s C_3O_3$ with bond lengths indicated in Å at B3LYP level.

表 5.1 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上理论计算 $C_2O_2^{-/0}$ and $C_3O_3^{-/0}$ 的各原子自然电荷、总键级、C-C 及 C-O 键级, HOMO-LUMO 能隙 ΔE_{gap} (eV) 及振动频率(cm^{-1})。

Table 5.1 Calculated natural atomic charges ($q/|e|$) and total Wiberg bond indices (WBI) of oxygen and carbon atoms, Wiberg bond indices of the C-C bonds (WBI_{C-C}) and the C-O bonds (WBI_{C-O}), the lowest vibrational frequencies (ν_{min}/cm^{-1}) and $|HOMO-LUMO|$ gap ($\Delta E_{gap}/eV$) of $C_nO_n^{2-}$ and $C_nO_n^{-/0}$ ($n=2,3$) at B3LYP/aug-cc-pVTZ.

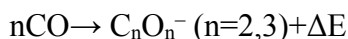
	Symm	State	qc	qo	WBI _C	WBI _O	WBI _{C-C}	WBI _{C-O}	ν_{min}	ΔE_{gap}
$C_2O_2^-$	C_{2h}	2A_u	+0.17	-0.67	3.66	1.74	1.96	1.51	+239	3.35
C_2O_2	$D_{\infty h}$	$^3\Sigma^-$	+0.37	-0.37	3.45	1.86	1.60	1.78	+264	6.84
$C_3O_3^-$	D_{3h}	$^2A_2''$	+0.28	-0.61	3.85	1.79	1.04	1.57	+200	5.06
C_3O_3	D_{3h}	$^1A_1'$	+0.40	-0.40	3.86	2.25	0.85	1.96	-431(2)	3.00

这里我们需要指出的是, 如图 5.2 所示, 中性 C_2O_2 线型单重态的结构为势能面上的过渡态, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上有一个 457(i) cm^{-1} 的虚频, 且能量比线型三重态的结构能量高约 0.85 电子伏特, 沿着消除虚频的方向进行优化, 则结构解离成两个自由的 CO 分子。而 C_s 构型的三重态 C_3O_3 中性团簇则为势能面上的真正极小结构, 且能量比具有单重态正三角形结构的 C_3O_3 低 0.45 电子伏特。

由表 5.1 可知, 自然键轨道(NBO)分析表明, 在 $C_nO_n^{-/0}(n=2,3)$ 中 C 和 O 原子符合八隅律, 其中碳原子总键级为 $WBI_C=3.45\sim 3.86$, 而氧原子总键级为

WBI_C=1.74~2.25。C₂O₂⁻⁰中 C-C 韦伯键级为 1.96 和 1.60，表明 C-C 之间为典型的双键，而 C₃O₃⁻⁰中 C-C 韦伯键级为 1.04 和 0.85，为典型的单键。这些 C_nO_n⁻⁰ (n=2,3)中 C=O 韦伯键级为 1.51~1.96，表明 C=O 键为典型的双键，和从前面键长数据讨论得到的结论很一致。由于氧原子的电负性比碳原子大，不难理解在这些团簇中 O 原子携带较多的负电荷 q_O=-0.37|e|~-0.67|e|，而 C 原子携带部分正电荷 q_C=+0.17|e|~+0.40|e|。C₂O₂ 中性团簇的对称及反对称性振动频率分别为 1783 和 2374 cm⁻¹。我们期待 C=O 相关的特征性振动频率在将来的红外光谱(IR)或光电子能谱实验(PES)中被观察到。

据文献可知，C₂O₂ 和 C₃O₃ 并不稳定，容易解离为自由的 CO 分子。为探讨 C_nO_n⁻阴离子团簇的热力学稳定性，我们在 CCSD(T)//B3LYP 水平上计算了如下反应的能量变化：



C₂O₂⁻和 C₃O₃⁻的ΔE 分别为-59.7 和-19.7kcal/mol，表明由 CO 聚合形成 C₂O₂⁻和 C₃O₃⁻在能量上是有利的。

5.3.2 AdNDP 分析

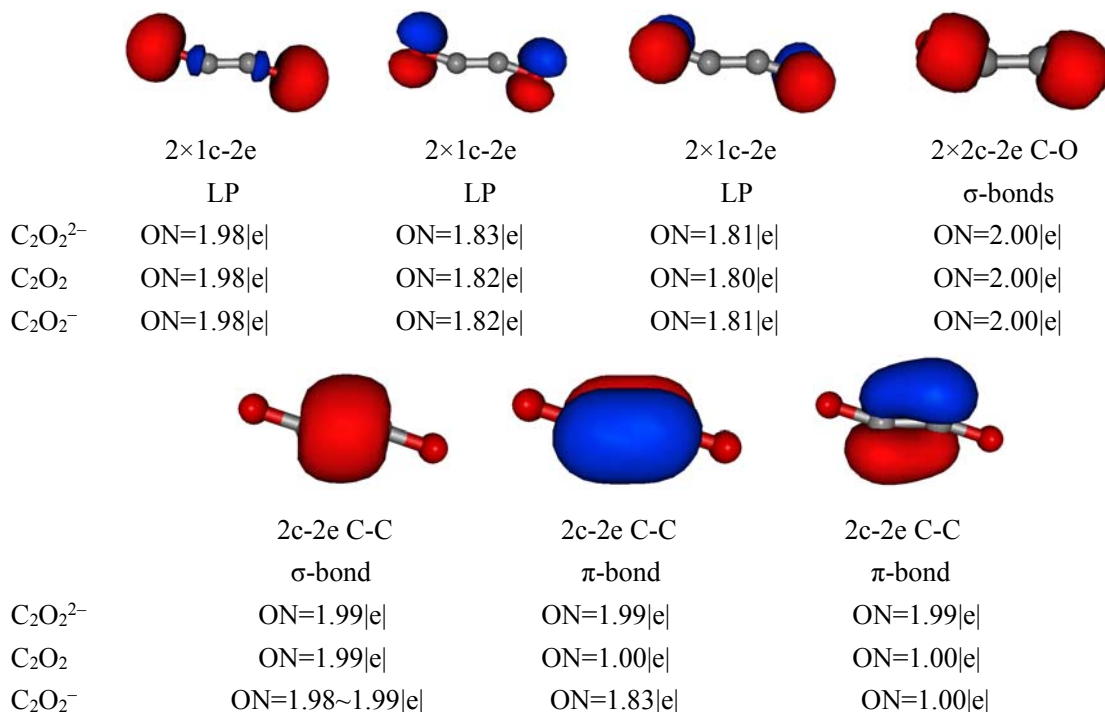


图5.3 阴离子结构下C₂O₂^{2-/0/-}的AdNDP成键模式，ON为电子布居数。

Fig.5.3 AdNDP σ- and π-bonding patterns of C₂O₂^{2-/0/-} at the ground state structures of the monoanions, with occupation numbers (ON) indicated.

图 5.3 列出了阴离子结构(C_{2h})下 $C_2O_2^{2-/0/-}$ 的 AdNDP 成键模式。在 $C_2O_2^-$ 阴离子中, 共有 21 个价电子, 其中 O 原子的 2s 电子形成 2 个一中心二电子(1c-2e)键 (即孤对电子), 占 4 个电子; O 2p 轨道中的孤对电子形成了 4 个一中心二电子(1c-2e)键, 占 8 个电子; 2 个二中心二电子(2c-2e) C-O σ 键, 占 4 个电子; 1 个二中心二电子(2c-2e) C-C σ 键, 占 2 个电子; 2 个相互垂直的二中心二电子(2c-2e) C-C π 键, 其中 1 个 π 键占用 2 个电子, 另 1 个 π 键占用 1 个电子。与其容易解离的中性团簇相比, $C_2O_2^-$ 阴离子由于含更多的 π 电子而得以稳定。 C_{2h} $C_2O_2^-$ 结构中 C-O 键长为 1.239 Å, 接近于单键, 而 AdNDP 分析也认为 C-O 之间只形成 σ 单键, 而 C-C 键长为 1.282 Å, 介于 C=C 双键和 C $\equiv$ C 三键之间, 和 AdNDP 分析的结果也一致。

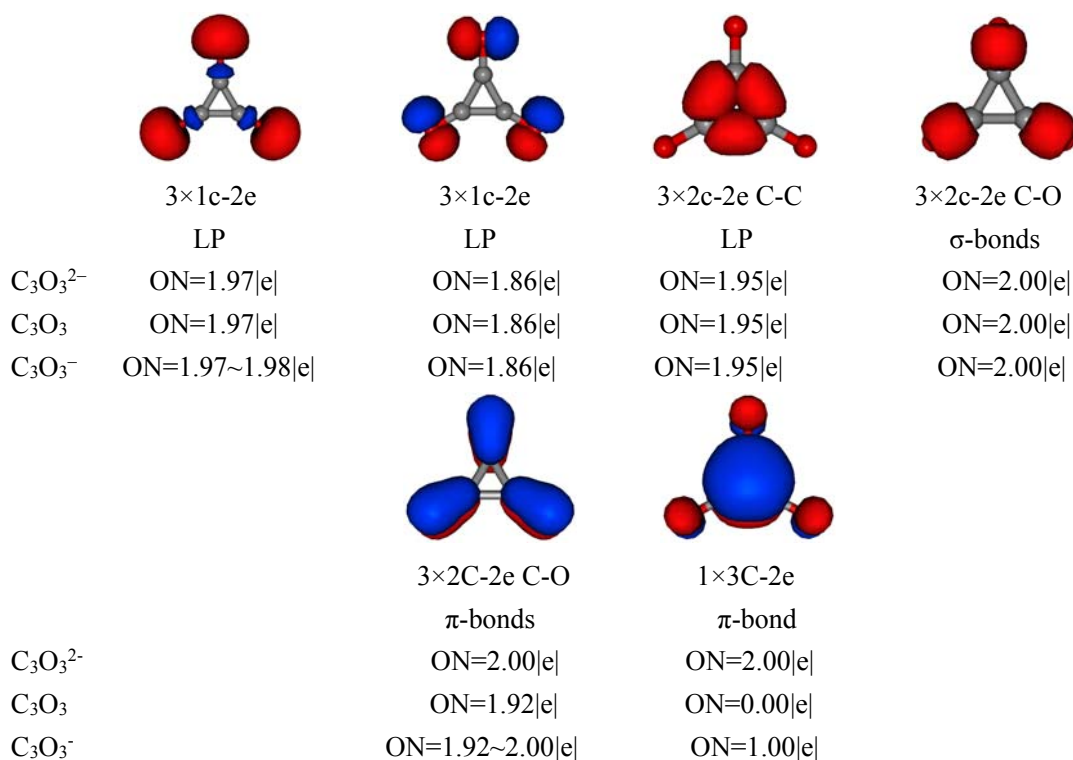


图 5.4 阴离子结构下 $C_3O_3^{2-/0/-}$ 的 AdNDP 成键模式, ON 为电子布居数。

Fig.5.4 AdNDP σ - and π -bonding patterns of $C_3O_3^{2-/0/-}$ at the ground state structures of the monoanions, with occupation numbers (ON) indicated.

图 5.4 列出了阴离子结构(D_{3h})下 $C_3O_3^{2-/0/-}$ 的 AdNDP 成键模式。在 $C_3O_3^-$ 阴离子中, 共有 31 个价电子, 其中 O 原子的 2s 电子形成了 3 个一中心二电子(1c-2e)键, 占 6 个电子; O 2p 轨道中的孤对电子形成了一中心二电子(1c-2e)键, 占 6 个电子; 3 个二中心二电子(2c-2e) C-O π 键, 占 6 个电子; 3 个二中心二电子(2c-2e)

C-O σ 键, 占 6 个电子; 3 个二中心二电子(2c-2e) C-O π 键, 占 6 个电子; 剩余 1 个电子形成离域于三元碳环的三中心二电子(2c-2e) π 键。和容易解离的 C_3O_3 中性团簇相比, $C_3O_3^-$ 阴离子正是由于离域的单电子而得以稳定。

5.3.3 ADE 和 VDEs

由图 5.5 可知, $C_{2h} C_2O_2^-(^2A_u)$ 的最高占据轨道 HOMO(b_u)和 HOMO-1(a_u)均为典型的离域 π 轨道。从 $C_2O_2^-$ 垂直剥离一个电子将产生三个不同电子态的中性结构。第一垂直剥离能 VDE(X)即为从最高占据轨道 HOMO (b_u)上剥离电子得到 1A_g 中性结构需要的能量。第二和第三垂直剥离能 VDE(A)和 VDE(B)对应从 HOMO-1(a_u)轨道上剥离一个电子需要的能量, 如果剥离的是 β 电子, 则终态为三重态 3B_g , 如果剥离的是 α 电子, 则终态为单重态 1B_g 。图 5.6 和 5.7 列出了(U)OVGF 水平上模拟的 $C_{2h} C_2O_2^-$ 和 $D_{3h} C_3O_3^-$ 的阴离子光电子能谱图。由表 5.2 和图 5.6 可知, 在 CCSD(T)//B3LYP 水平上, $C_2O_2^-$ 第一绝热剥离能 ADE 为 1.594 eV, 第一垂直剥离能 VDE 为 1.864 eV, 而在 CCSD(T)//MP2 水平上, ADE 为 1.620 eV, VDE 为 2.012 eV。ADE 和 VDE 之间较大的带隙(>0.27 eV), 表明电子从 $C_{2h} C_2O_2^-$ 剥离后引起了结构的较大变化, 最终得到线型的 C_2O_2 中性结构。(U)OVGF 给出的第一 VDE 值和 Δ CCSD(T)的结果很接近。

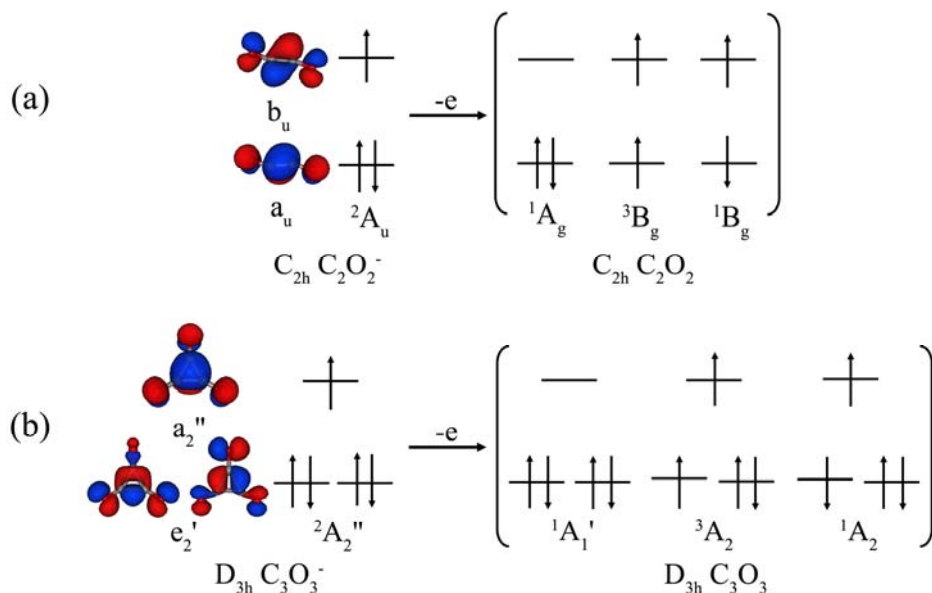


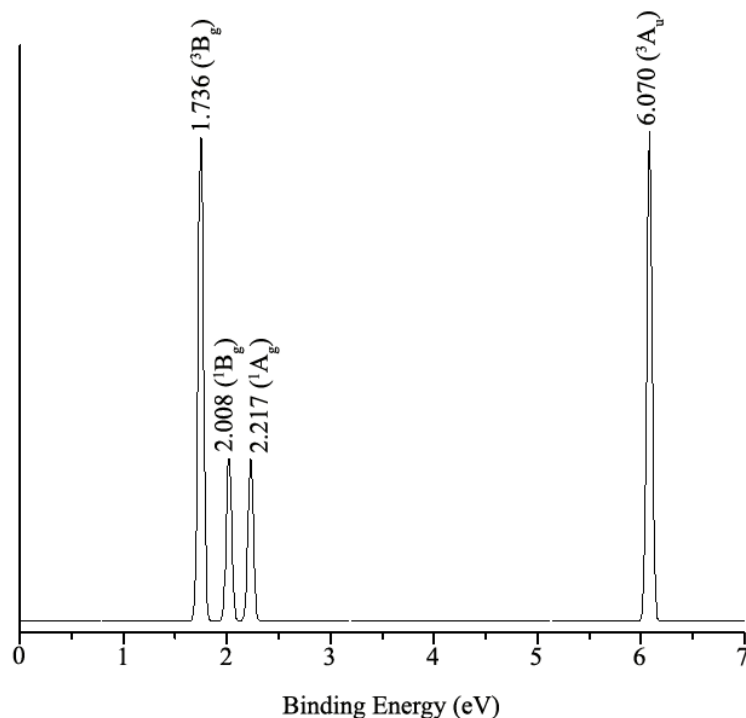
图 5.5 $C_{2h} C_2O_2^-$ 和 $D_{3h} C_3O_3^-$ 电离一个电子后得到的三个低能量中性电子态。

Fig.5.5 Three low-lying electronic states of C_2O_2 and C_3O_3 formed upon detachment of one electron from $C_2O_2^-$ and $C_3O_3^-$.

表 5.2 不同方法计算的 $C_{2h} C_2O_2^{-}(^2A_u)$ 和 $D_{3h} C_3O_3^{-}(^2A_2'')$ 的绝热剥离能和垂直剥离能。Table 5.2 Calculated ADEs/eV and VDEs/eV of $C_{2h} C_2O_2^{-}(^2A_u)$ and $D_{3h} C_3O_3^{-}(^2A_2'')$

at various theoretical levels.

		Final state	at B3LYP geometry		at MP2 geometry	
			CCSD(T)	(U)OVGF(full)	CCSD(T)	(U)UOVGF(full)
C_{2h}	ADE		1.594		1.620	
$C_2O_2^{-}(^2A_u)$	VDE	3B_g	1.864	1.736(0.90)	2.012	1.826(0.90)
	A	1A_g		2.008(0.90)		1.989(0.90)
	B	1B_g		2.217(0.90)		2.102(0.90)
	C	3A_u		6.070(0.89)		6.186(0.88)
	D	1A_u		7.283(0.84)		7.282(0.85)
D_{3h}	ADE					
$C_3O_3^{-}(^2A_2'')$	VDE	$^1A_1'$	3.481	3.576(0.89)	3.343	3.391(0.90)
	A	3A_2		4.303(0.89)		4.246(0.90)
	B	1B_1		4.563(0.89)		4.501(0.89)
	C	3B_1		7.077(0.88)		7.184(0.88)

图 5.6 OVGF(full)水平上模拟的 $C_{2h} C_2O_2^{-}$ 阴离子光电子能谱。Fig.5.6 The simulated photoelectron spectrum of $C_{2h} C_2O_2^{-}$ at OVGF(full) level using the B3LYP structure.

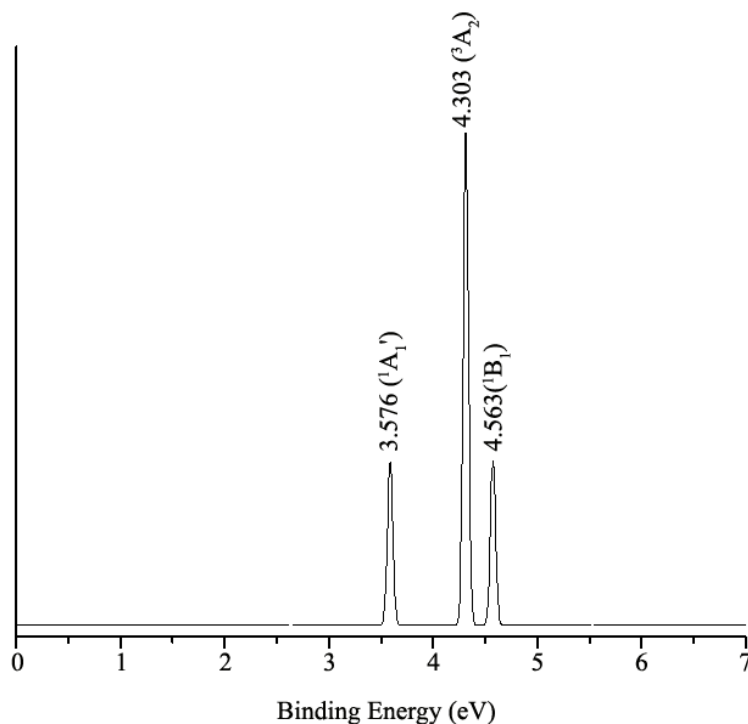


图 5.7 OVGF(full)水平上模拟的 D_{3h} $C_3O_3^-$ 阴离子光电子能谱。

Fig.5.7 The simulated photoelectron spectrum of D_{3h} $C_3O_3^-$ at OVGF(full) level using the B3LYP structure.

D_{3h} $C_3O_3^-$ ($^2A_2''$) 的最高占据轨道 HOMO (a_2'') 为典型的单电子离域 π 轨道，而 HOMO-1(e_2') 则为二重简并的 σ 轨道。第一垂直剥离能 VDE 对应从最高占据轨道 HOMO (a_2'') 上剥离电子得到 $^1A_1'$ 中性结构需要的能量。第二和第三垂直剥离能 VDE(A) 和 VDE(B) 对应从简并的 HOMO-1(e_2') 轨道上剥离 1 个电子需要的能量，如果剥离的是 β 电子，则终态为三重态 3A_2 ，如果剥离的是 α 电子，则终态为单重态 1A_2 。 $C_3O_3^-$ 第一垂直剥离能 VDE 在 CCSD(T)//B3LYP 及 CCSD(T)//MP 水平上分别为 3.481 和 3.343 eV，和 (U)OVGF 给出的 3.576 及 3.391 eV 完全一致。 $C_2O_2^-$ 和 $C_3O_3^-$ 第二及更高的垂直剥离能由 OVGF 方法计算得到。对于 B3LYP 和 MP2 的结构，OVGF 给出的第二及更高的剥离能数据见表 5.2。高的极化强度 (>0.87) 表明 $C_2O_2^-$ (和 $C_3O_3^-$) 电子的剥离过程为单电子过程，多参考态效应影响不大，可以被忽略。

5.4 本章小结

综上，本章我们主要采用从头算方法系统研究了 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=2,3$) 阴离子及中

性团簇的结构及成键特征。 $C_2O_2^-$ 阴离子基态为轻微畸变的 C_{2h} 结构，而 $C_3O_3^-$ 基态则为完美的正三角性 D_{3h} 结构。 C_2O_2 中性团簇的 C-C 对称及反对称性振动频率分别为 1783 和 2374 cm^{-1} 。这些结果为进一步的光电子能谱实验提供了重要的理论依据。

第六章 $C_4O_4^{-/0}$ 团簇结构的理论和实验研究

6.1 引言

近些年来, CO 环状聚合物 C_nO_n ($n=3-6$) 的结构和稳定性问题激起了理论和实验研究者的极大兴趣, 其中 C_4O_4 由于不寻常的电子结构而倍受关注^[106-110]。芳香性的 $C_4O_4^{2-}$ 二价阴离子早在几十年前已被合成, 而且作为桥基被广泛地应用到过渡金属配合物中。与之相比, 学界对 $C_4O_4^-$ 阴离子及其中性结构和稳定性的研究却相对较少。2001 年, 焦海军等^[110]采用 HF、MP2、MP3、MP4、QCISD(T)、CCSD(T) 等多种理论方法研究了 C_4O_4 中性分子的稳定性, 他们发现 MP2 和 B3LYP 方法得出的结果截然不同。这两种方法对于电子结构复杂的 C_4O_4 都还不够精确, 需要用能充分考虑电子相关作用的严格方法进行研究。2009-2010 年, Borden 等人采用密度泛函 B3LYP、耦合簇 CCSD(T)、CASPT2 方法等方法对 $C_4O_4^-$ 阴离子及中性的结构进行了研究^[113,114]。对于 $C_4O_4^-$, 他们采用 DFT 和 CASPT2 方法计算的 $^2B_{2g}$ 比 $^2A_{2u}$ 分别稳定 2.7 和 4.3 kcal/mol, 似乎基态为 $^2B_{2g}$ 。但他们也指出了 CASPT2 方法由于两个电子态的权重不好确定可能结果不可靠。而 CCSD(T) 给出的结果更倾向于 $^2A_{2u}$, $^2A_{2u}$ 比 $^2B_{2g}$ 稳定 1.0 kcal/mol。最近 Borden 等系统研究了中性 $(CO)_n$ ($n=2-6$) 团簇的结构和稳定性, 并通过分子轨道分析解释了 C_4O_4 三重态为基态结构的原因。由于 C_4O_4 中性分子热力学上不稳定, 容易解离为 CO, 因此目前缺乏相关的实验数据。 D_{4h} $C_4O_4^{2-}$ 电子结构比较简单, 由 $C=O$ π^* 相互组合形成的 π 型离域 a_{2u} 轨道为最高占据轨道 HOMO(a_{2u}), HOMO-1(b_{1g}) 则是包含四元环 C-C σ 键及 O 上孤对电子的 σ 型轨道, HOMO 上两个离域的 π 电子使得体系具有芳香性而得以稳定。然而, HOMO(a_{2u}) 和 HOMO-1(b_{1g}) 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上能级差仅为 0.11 eV, 如此相近的能级使得 HOMO(a_{2u}) 和 HOMO-1(b_{1g}) 几乎为简并轨道。这样特殊的电子结构给我们提出了一系列有意思的问题: 从 $C_4O_4^{2-}$ 剥离一个电子得到的 $C_4O_4^-$ 基态是 $^2A_{2u}$ 还是 $^2B_{1g}$? 从 $C_4O_4^{2-}$ 剥离两个电子得到 C_4O_4 中性分子, 其基态结构是单重态还是三重态? 从 $C_4O_4^{2-}$ 剥离两个电子得到的中性 C_4O_4 电子结构依旧特殊, 最高占据轨道 HOMO(b_{1g}) 轨道能级较高, 而最低空轨道 LUMO(a_{2u}) 能级却很低, 小的 HOMO-LUMO 能隙使得其基态很难被确定。理论化学工作者一直试图通过精确的量化计算来确定 $C_4O_4^-$ 和 C_4O_4 的基态结构。然而, 确定这些电子态的能量次序对于目前的量化计算被证明是极大的挑战, 即使采用最先进的理论方法得到的结果也无法做出合理

解释。在 Borden 等最近的文章中, 建议光电子能谱实验能加入到 C_4O_4^- 和 C_4O_4 基态结构的研究工作中^[114]。

本章中我们的研究工作就是采用从头算理论方法和光电子能谱实验相结合的方式来确定 C_4O_4^- 阴离子和中性 C_4O_4 的基态结构。

6.2 研究方法

6.2.1 理论方法

由于实验中采用 $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$ 作为 C_4O_4^- 产生的离子源, 我们认为阴离子及中性基态结构应为环状 D_{4h} 结构。然而为确定 D_{4h} $\text{C}_4\text{O}_4^{-/0}$ 在相应势能面上的相对稳定性, 我们采用 GEGA^[123] 程序在 B3LYP/3-21G 水平上对 C_4O_4^- 阴离子及中性结构进行了全局搜索, 通过能量比较筛选出低能量异构体, 采用 B3LYP^[137] 方法在 aug-cc-pVTZ^[138] 基组对 C_4O_4^- 阴离子和中性团簇的低能量结构进行了重新优化, 在优化基础上进行了频率分析, 确定相应结构在体系势能面上的属性, 在此基础上理论确定 C_4O_4^- 阴离子和中性团簇的全局极小结构。Gaussian03^[122] 自带的 NBO3.0 对 $\text{D}_{4h}\text{C}_4\text{O}_4^{-/0}$ 团簇的成键特征进行了自然键轨道分析。此外, 由于 AdNDP^[124] 方法给出的结果对基组不敏感, 所以我们采用较小的 6-31G(d) 基组对 D_{4h} C_4O_4^- 阴离子基态结构的成键进行了 AdNDP 分析。绝热电离能(ADE)的计算采用优化后的阴离子能量和中性结构能量做差, 而垂直电离能(VDE)的计算采用优化后的基态阴离子能量和在阴离子基态结构下中性结构的能量差。在 B3LYP 优化构型的基础上进行了 CCSD(T)^[139] 单点能计算。采用 OVGF(Outer Valence Green Function)^[153] 方法计算了从阴离子基态不同轨道激发单电子所需的垂直剥离能(VDEs)。本章中所有计算均采用 Gaussian03 程序, 分子结构和分子轨道图绘制分别采用 CYLview^[154] 和 Molekel 5.4 软件^[155]。

6.2.2 实验方法

实验设备采用低温的光电子能谱(PES)仪外加电喷射离子化源(ESI), 具体的装置见文献^[169]。气相中 C_4O_4^- 主要通过以 0.1mMol/L 方酸 $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$ 水溶液作为离子源产生, 这样大量的信号仍然是 $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}^-$, 然而我们可以通过不断收集 C_4O_4^- , 并将其通过冷控的离子阱消除热振动而处于最稳定结构。在经过精确的质量选择确保没有受到 $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}^-$ 污染的前提下, 我们才对 C_4O_4^- 进行光电子能谱实验。 C_4O_4^- 因受到在光电子分析器磁瓶中光致电离区域的激光束照射使电子剥离。几乎全部

的光电子被磁瓶收集，并用(一根 5.2 米长的)电子飞行管进行分析。我们通过已知的 I 和 ClO_2^- 光谱进行了相关校正。

6.3 结果与讨论

6.3.1 异构体搜索

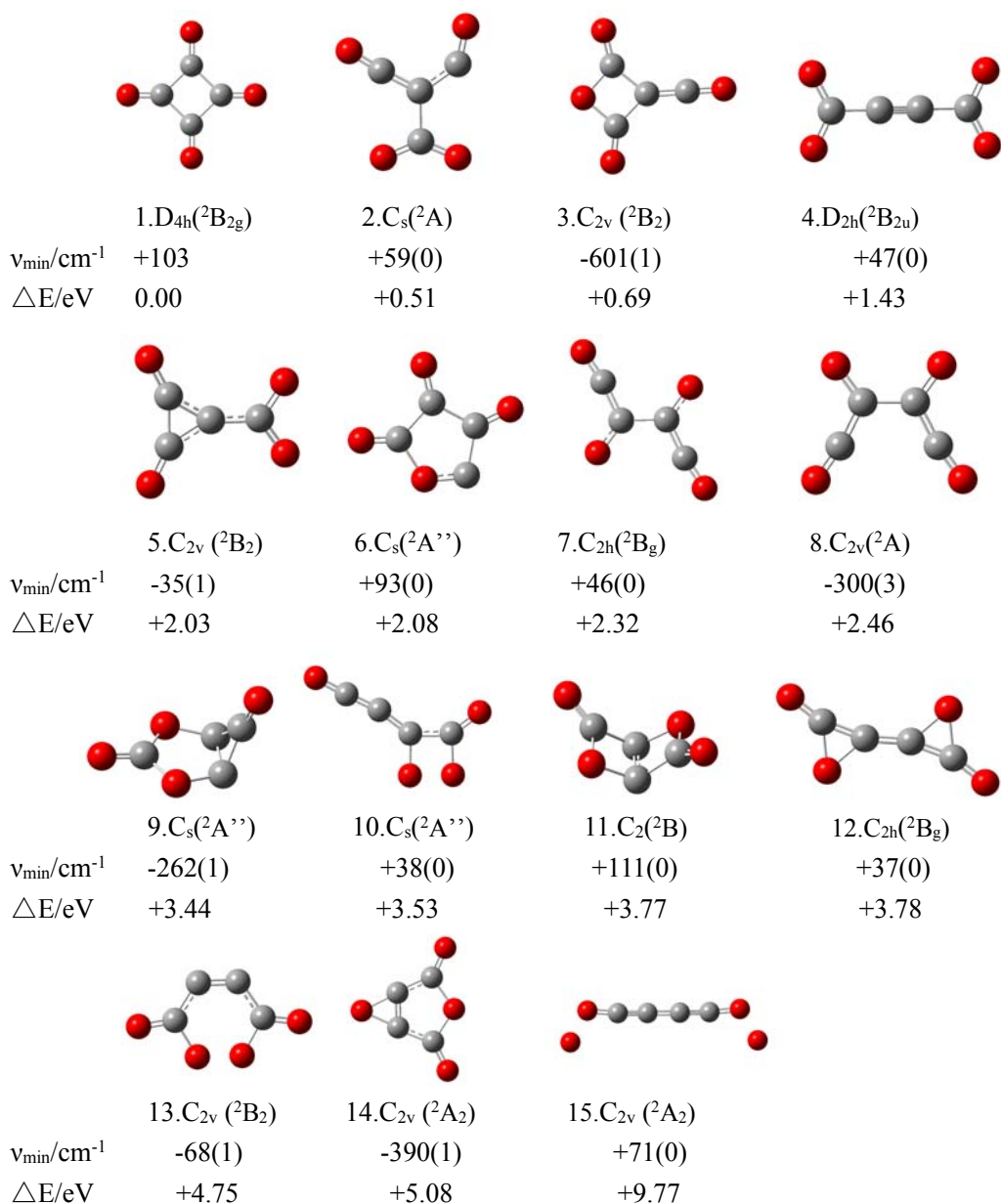
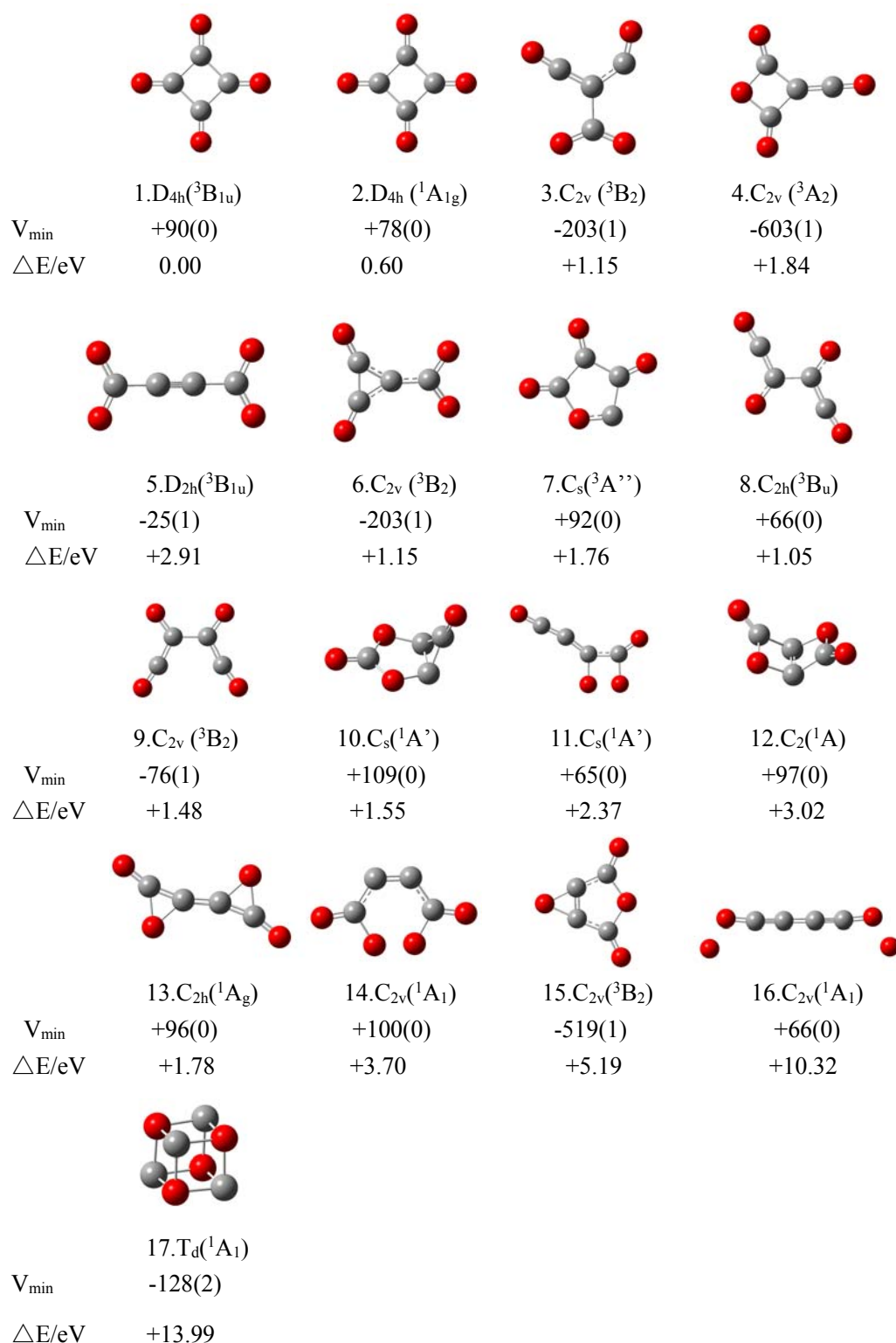


图 6.1 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 C_4O_4^- 阴离子的低能量或典型结构的异构体。

Fig.6.1 Low-lying and typical isomers of C_4O_4^- at B3LYP/aug-cc-pVTZ level.

为验证 $\text{D}_{4h}\text{C}_4\text{O}_4^{-/0}$ 在其相应势能面上的相对稳定性，我们采用 GEGA 在 B3LYP/3-21G 水平上对 C_4O_4^- 阴离子及中性团簇的异构体进行了广泛搜索，通过

图 6.2 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 C_4O_4 阴离子的低能量或典型结构的异构体。Fig.6.2 Low-lying and typical isomers of C_4O_4 at B3LYP/aug-cc-pVTZ level.

能量比较筛选出的低能量或典型结构的异构体重新在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上进行了优化和频率分析。图 6.1 列出了 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 $C_4O_4^{-}$ 阴离

子一些低能量或具有典型结构的异构体。具有环状 D_{4h} 结构的 $C_4O_4^{2-} (^2B_{2g})$ 能量最低, 且振动频率为正值, 应为全局极小结构。含有 $C\equiv C$ 三键的异构体 **4** 为势能面上的真正极小结构, 能量比基态结构 **1** 高出 1.43eV。异构体 **6** 可以看作是结构 **1** 中的一个 $C=O$ 以氧端和相邻的碳成键, 这样使得碳原子不饱和, 从而变得不稳定, 能量比基态结构高出 2.08eV。图 6.2 列出了 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 C_4O_4 中性团簇的一些低能量或具有典型结构的异构体。 C_4O_4 中性团簇基态为环状 $D_{4h} (^3B_{1u})$ 结构, 同样 D_{4h} 构型的单重态 ($^1A_{1g}$) 结构(异构体 **2**)为势能面上的真正极小, 但能量比基态高出 0.6eV。具有 T_d 构型的异构体 **17** 能量比基态高出 13.99eV, 表明三维异构体的能量比二维平面结构更不稳定。

通过异构体搜索和能量比较, 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平上可知 D_{4h} 结构的 $C_4O_4^{2-} (^2B_{2g})$ 和 $C_4O_4 (^3B_{1u})$ 分别为阴离子和中性结构的全局极小结构。 $C_4O_4^{2-}$ 基态几何构型和我们实验采用 $C_4O_4H_2$ 产生的 C_4O_4 相同, 但其电子结构由于氧的孤对电子比较复杂, 还需要进一步确定。

6.3.2 结构及稳定性

图 6.3 为由 $D_{4h} C_4O_4^{2-}$ 逐步剥离一个电子形成不同电子结构的 $D_{4h} C_4O_4^-$, $D_{4h} C_4O_4$ 示意图。由图 6.3 可知, 由于最高占据轨道 HOMO(a_{2u})和 HOMO-1(b_{2g})轨道能级差很小, 在 B3LYP 和 CCSD(T)水平上能差分别为 0.51 和 0.75eV。这样小的能差使得从稳定的芳香性 $C_4O_4^{2-}$ 剥离一个电子可形成两种不同电子结构的 $C_4O_4^-$ 阴离子: 从 π 型离域的 a_{2u} 轨道上剥离一个电子, 则得到电子态为 $^2A_{2u}$ 的 $C_4O_4^-$, 而从 σ 型的 b_{2g} 轨道上剥离一个电子, 则得到电子态为 $^2B_{2g}$ 的 $C_4O_4^-$ 。

图 6.4 列出了 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 $C_4O_4^- (^2A_{2u})$ 和 $C_4O_4^- (^2B_{2g})$ 的优化结构, 振动频率及 CCSD(T)相对能量。由振动频率可知 $D_{4h} C_4O_4^- ^2A_{2u}$ 和 $^2B_{2g}$ 两种电子态的结构均为势能面上的真正极小。对照 $D_{4h} C_4O_4^- (^2A_{2u})$ 和 $D_{4h} C_4O_4^- (^2B_{2g})$ 的优化结构, 我们发现 C-C 键为典型的 σ 单键, 键长为 1.515 Å 和 1.508 Å, 而 C=O 键长为 1.215 Å 和 1.222 Å, 属典型的双键。 $C_4O_4^- (^2A_{2u})$ 中 C-C 键比 $C_4O_4^- (^2B_{2g})$ 中略长, 而 C=O 键却略短, 这些微小的键长差异主要和电子被剥离的轨道特征有关。对于 $C_4O_4^- (^2A_{2u})$, 由于在 π 型离域的 a_{2u} 轨道上只有一个电子, 从而使 C-C 键相对比较弱, 所以 C-C 键长略长, 而 $C_4O_4^- (^2B_{1g})$ 则在 π 型离域的 a_{2u} 轨道上有两个电子, C-C 键得到加强, 所以 C-C 键较短。C=O 键的差异原因与之类似, 这里不再重复。在精度高的 CCSD(T)水平上, $^2A_{2u}$ 结构能量比 $^2B_{2g}$ 低 0.045 eV。如此小的能差进一步表明 $C_4O_4^-$ 电子结构十分复杂, B3LYP 和 CCSD(T)给出的

结果哪个更可靠需要进一步实验确定。

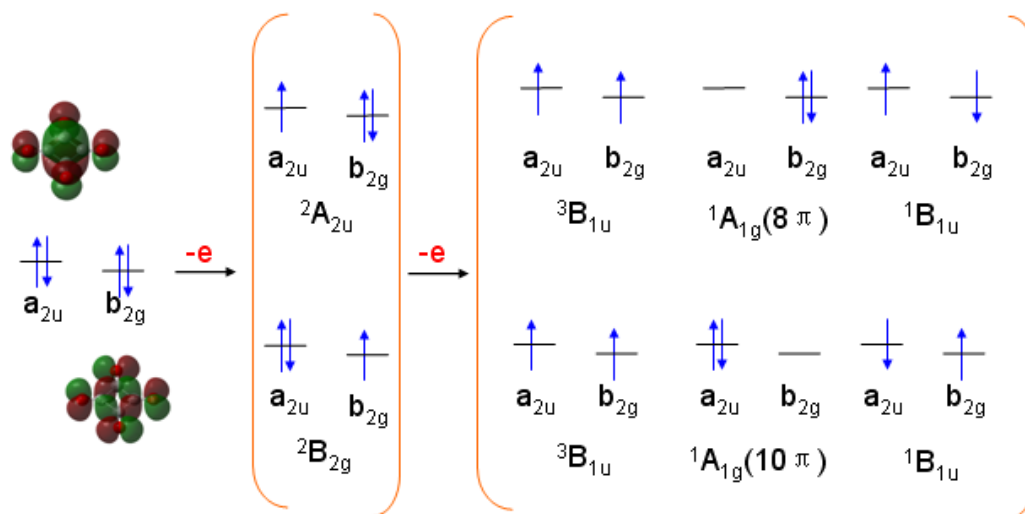


图 6.3 从 $C_4O_4^{2-}$ 逐步剥离一个电子形成不同电子结构的 $C_4O_4^-$, C_4O_4 示意图。

Fig. 6.3 Two or four electronic configurations can be formed by detaching one or two electrons from the doubly occupied σb_{2g} and $\pi^* a_{2u}$ MOs in $C_4O_4^{2-}$ for the singly-charged anion and the neutral, respectively.

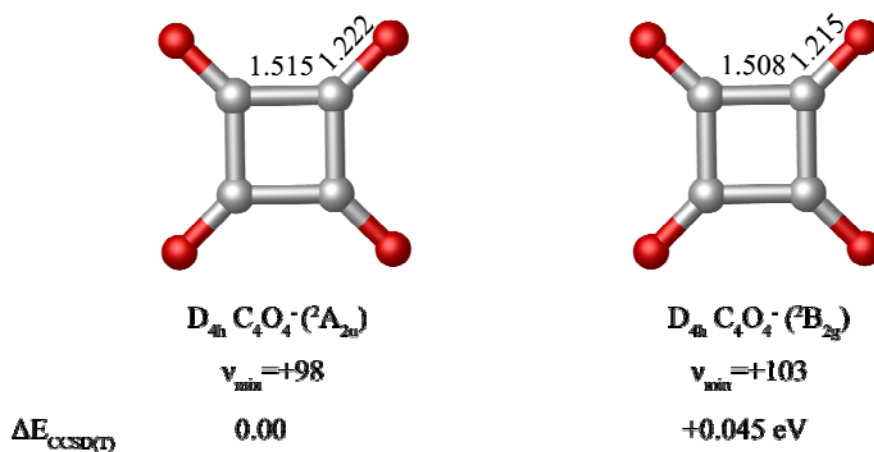


图 6.4 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 $D_{4h} C_4O_4^-$ 两种不同电子结构的优化构型及 CCSD(T) 水平上的相对能量。

Fig. 6.4 Two possible ground states for $D_{4h} C_4O_4^-$: $2B_{2g}$ and $2A_{2u}$ with the relative energies at CCSD(T)//B3LYP level.

由图 6.3 可知，从 $C_4O_4^{2-}$ 剥离一个电子可得到三种不同电子态结构的 C_4O_4 。

从 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{A}_{2u})$ 阴离子 π 型的 HOMO(a_{2u}) 轨道上剥离一个电子, 可以得到电子态为 $^1\text{A}_{1g}$ 的 C_4O_4 结构。由于 C_4O_4 有 4 个 C-O π 键即 8 个 π 电子, 文献通常把该结构称为 $8\pi \text{C}_4\text{O}_4$ 。如果是从 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{B}_{2g})$ 阴离子 σ 型的 HOMO(b_{2g}) 轨道上剥离一个电子, 也会得到 $^1\text{A}_{1g}$ 的 C_4O_4 结构, 但和刚才的 $8\pi \text{C}_4\text{O}_4 (^1\text{A}_{1g})$ 不同一般称之为 $10\pi \text{C}_4\text{O}_4$ 。无论是从 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{A}_{2u})$ 还是 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{B}_{2g})$ 的 HOMO-1 轨道上剥离一个 β 电子, 经结构优化都将得到电子态为 $^3\text{B}_{1u}$ 的低能量 C_4O_4 。由于 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{A}_{2u})$ 和 $\text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{B}_{2g})$ 都可能为基态结构, 因此我们计算了四种低能量电子态的 C_4O_4 。

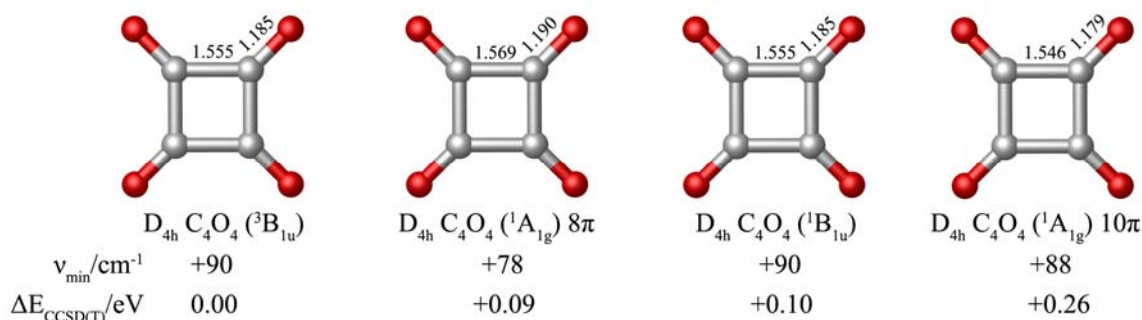


图 6.5 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上 $\text{D}_{4h} \text{C}_4\text{O}_4$ 四种不同电子结构的优化构型

及 CCSD(T)//B3LYP 水平上的相对能量。

Fig.6.5 Optimized the structures of four low lying possible states of C_4O_4

at B3LYP/aug-cc-pVTZ level, with the relative energies at CCSD(T)//B3LYP level .

图 6.5 列出了在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上四种低能量电子态 C_4O_4 的优化结构、振动频率及 CCSD(T) 相对能量。振动频率分析表明这四种低能量电子态的结构均为势能面上真正的极小。这些结构中 C-C 键长在 1.546-1.569 Å 之间, 为典型的 σ 单键, 而 C=O 键长在 1.179-1.190 Å 之间, 为典型的碳氧双键。

6.3.3 ADE 和 VDEs

C_4O_4^- 阴离子和 C_4O_4 中性电子结构复杂, 单一的理论方法无法给出令人满意的结果, 必须借助光电子能谱实验才能得到可靠的结论。图 6.6 为 20K 下 266 和 193 nm 测得的 C_4O_4^- 阴离子光电子能谱。由图 6.6 可知, 在 193nm 测得的谱图上, 有三个主要的吸收带, 而在更清晰的 266nm 谱图上这三个吸收带每个有分裂为 X, A, B 带。X-A, B-A 带隙为 65meV 和 75meV。由于实验是在 20K 下进行的, 所以不会有热带存在。实验给出的 C_4O_4^- 阴离子绝热剥离能 (ADE) 为 $3.475 \pm 0.005 \text{ eV}$ 。我们在 B3LYP 和 CCSD(T) 方法水平上得到的 ADE 分别为 3.485

和 3.490eV (包含零点能校正), 和实验值吻合良好。我们在 B3LYP、CCSD(T) 方法水平上确定的 C_4O_4 中性基态均为 $^3B_{1u}$ 。我们计算的环呼吸振动频率为 1824 cm^{-1} ($\times$ 校正因子为 0.97), 和实验上观察到的 $1810 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ 良好吻合。CCSD(T) 计算的 X-A, X-B 能隙分别为 10.2 和 11.1kJ/mol , 与实验测得的 6.27, 7.27 比较相近, 而 B3LYP 给出的对应值为 13.0 和 33.8kJ/mol 和实验值相差较大, 表明 B3LYP 方法给出的能量不足以描述电子结构复杂的 $C_4O_4^-$ 及其中性团簇。综上, 在理论和实验上可以确定 $C_4O_4^-$ 的基态为 $^2A_{2u}$ 。

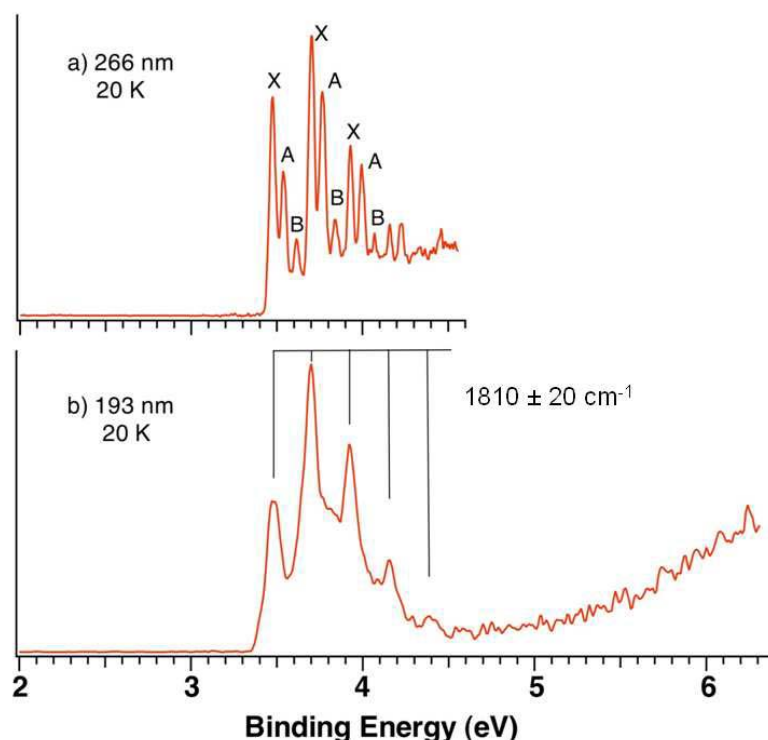


图 6.6 低温 20K 时, 266 和 193 nm 测得的 $C_4O_4^-$ 阴离子光电子能谱。

Figure 6.6 The 20 K photoelectron spectra of $C_4O_4^-$ at (a) 266 (4.661 eV) and (b) 193 nm (6.424eV), showing an evenly spaced vibrational progression at 193 nm, and fine spectral manifolds arisen from splitting each 193 nm feature at 266 nm.

表 6.1 列出了以 $C_4O_4^- (^2A_{2u})$ 阴离子为基态, 采用 CCSD(T) 和 OVGF(full) 方法在 aug-cc-pVTZ 基组水平上计算的垂直剥离能 (VDEs)。CCSD(T) 方法计算的前三个垂直剥离能分别为 3.721, 3.755 和 3.823 eV, 比实验光电子能谱数据 (193 nm) 略系统偏高。此外, OVGF(full) 方法得出的垂直剥离能 3.680, 3.777 及 3.878 eV 和 CCSD(T) 所得相应值基本一致。

表6.1 $\Delta\text{CCSD(T)}$ 和 OVGF(full) 水平上计算的垂直剥离能 VDEs/eV 。

 Table.6.1 Calculated One-Electron detachment energies VDEs/eV of $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}({}^2\text{A}_{2u})$ at $\Delta\text{CCSD(T)}$ and OVGF(full) levels.

$\text{C}_4\text{O}_4^{2-}({}^2\text{A}_{2u})$	$\Delta\text{CCSD(T)}$	OVGF(full)
VDE (X) (${}^3\text{B}_{1u}$)	3.721	3.680
${}^1\text{A}_{1g}$	3.755	3.777
${}^1\text{B}_{1u}$	3.823	3.878

6.3.4 AdNDP 分析

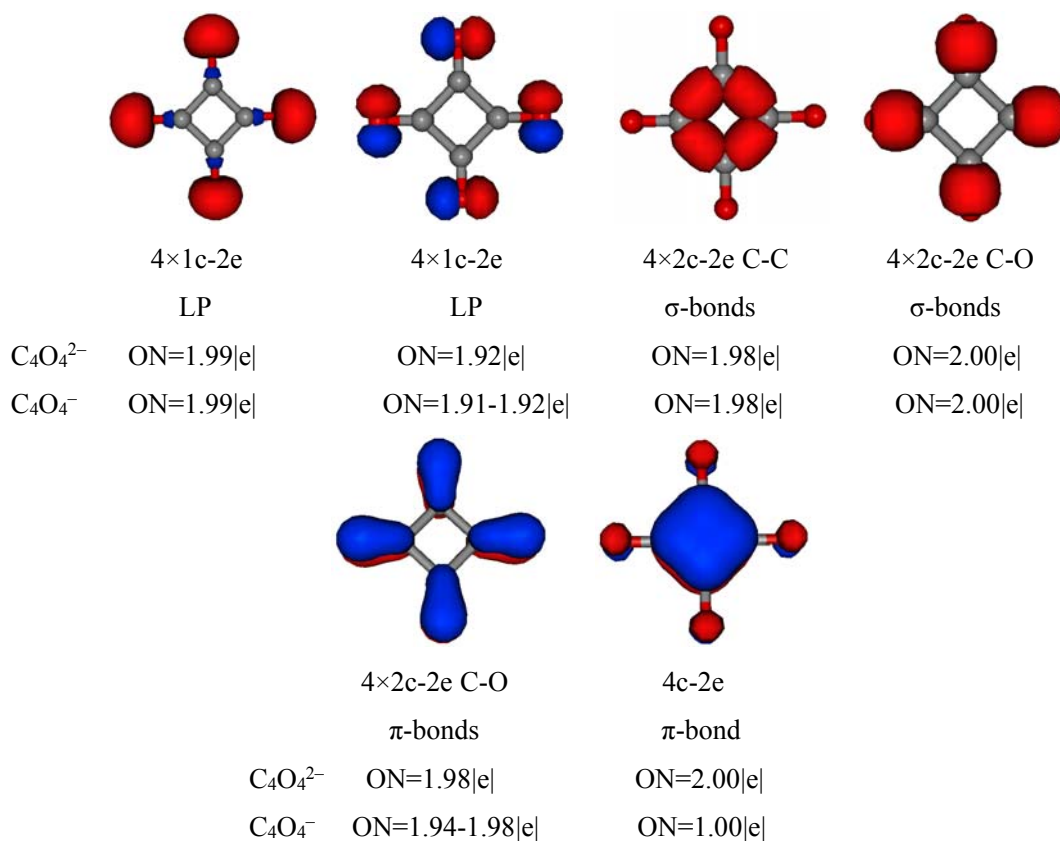

 图6.7 阴离子结构下 $\text{C}_4\text{O}_4^{2-/-}$ 的AdNDP成键模式，ON为电子布居数。

 Fig.6.7 AdNDP σ - and π -bonding patterns of $\text{C}_4\text{O}_4^{2-/-}$ at the ground state structures of the monoanions, with occupation numbers (ON) indicated.

为进一步探讨 C_4O_4 阴离子的成键特征，我们采用AdDNP方法对其成键进行了分析(C_4O_4 中性基态为三重态，AdDNP程序不能给出合理的方案)。图6.7列出了

阴离子结构下 $\text{C}_4\text{O}_4^{2-/}$ 的AdNDP成键模式。在 C_4O_4^- 阴离子中，共有41个价电子，其中O原子的2s电子形成了一中心二电子(1c-2e)键，占8个电子；O 2p轨道中的孤对电子形成了一中心二电子(1c-2e)键，占8个电子；4个二中心二电子(2c-2e) C-C σ 键，占8个电子；4个二中心二电子(2c-2e) C-O σ 键，占8个电子；4个二中心二电子(2c-2e) C-O π 键，占8个电子；剩余一个电子形成离域于碳四元环的四中心二电子(2c-2e) π 键。尽管与其芳香性的二价阴离子 $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ 结构相比， C_4O_4^- 阴离子稳定性较差，但与其容易解离的中性团簇相比， C_4O_4^- 阴离子由于含离域的 π 电子而得以稳定。

6.4 本章小结

本章我们采用从头算方法系统研究了 $\text{C}_4\text{O}_4^{-/0}$ 阴离子及中性团簇的结构及成键特征，并结合光电子能谱实验，确定阴离子基态为完美的正方形结构 $\text{D}_{4h} \text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{A}_{2u})$ ，中性基态为 $\text{D}_{4h} \text{C}_4\text{O}_4 (^3\text{B}_{1u})$ 。CCSD(T)水平上计算的 $\text{D}_{4h} \text{C}_4\text{O}_4^- (^2\text{A}_{2u})$ 绝热剥离能为3.490eV，和光电子能谱实验给出的结果3.475eV吻合。 C_4O_4 中性基态结构($^3\text{B}_{1u}$)的对称性环呼吸振动频率为1824 cm^{-1} 。本章采用从头计算和光电子能谱实验相结合确定了 $\text{C}_4\text{O}_4^{-/0}$ 的基态结构，解决了理论上争议多年的问题，对确定其它复杂电子结构的碳氧团簇有一定的借鉴意义。

第七章 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 团簇的结构和性质研究

7.1 引言

近些年来, CO 环状聚合物 C_nO_n ($n=3-6$) 的结构和稳定性受到学界关注^[105-118]。芳香性的 $C_nO_n^{2-}$ ($n=3-6$) 二价阴离子作为桥基已被广泛地应用到过渡金属配合物中。与之相比, $C_nO_n^-$ 阴离子及其中性结构和稳定性却较少被关注。目前有关这方面研究工作主要集中于 $C_4O_4^-$ 阴离子及其中性分子的基态结构^[106-118], $C_4O_4^{-/0}$ 特殊的电子结构使得理论上确定其基态非常困难, 不同的理论方法给出的结果存在分歧, 需要借助实验方法进行确定。Xue-Bin Wang 等采用光电子能谱实验和从头计算相结合的方式确定了 $C_4O_4^-$ 阴离子及其中性的基态结构。与 $C_4O_4^{-/0}$ 相比, 学界对于 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 及其中性团簇的研究相对较少。1999 年, D.Schröder 等在气相质谱实验中检测到了 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 的存在^[115]。2006 年, C. C. Jarrold 等称在钼氧化物实验中检测到了 $C_6O_6^-$ ^[116], 遗憾的是该报道结果有误, 实际他们测得的是与其等电子的 $Fe(CO)_4$ ^[117]。光电子能谱实验作为一种强大有效的手段可以检测气相中阴离子及中性团簇。然而, 光电子能谱实验并不能直接给出所测团簇的结构, 只有结合精确的理论计算结果才能确定团簇的基态结构。文献报道 C_5O_5 和 C_6O_6 的基态结构为单重态, 但其阴离子结构及其光电子能谱目前尚未见文献报道。最近, Borden 等人通过分子轨道理论分析了 $(CO)_n$ ($n=2-6$) 中性团簇结构与稳定性之间的关联。基于对 $C_4O_4^-$ 阴离子和中性团簇基态结构的研究, 我们认为 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 可以由 $C_5O_5H_2$ 和 $C_6O_6H_2$ 作为离子源产生, 所以本章中主要关注环状五元环和六元环结构的 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$, 对于其它的异构体不做讨论。本章中我们采用从头算的理论探讨了 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 团簇的结构及成键特点, 并预测了它们阴离子的绝热剥离能(ADE)及垂直剥离能(VDEs)。

7.2 理论方法

我们采用 B3LYP^[137] 和 MP2^[168] 方法在 aug-cc-pVTZ^[138] 基组水平上对 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 团簇的结构进行了优化, 对 B3LYP 水平上优化的结果进行了频率分析, 确证相应结构为体系势能面上真正的极小。采用 Gaussian03^[122] 自带的 NBO3.0 对 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 团簇的成键特征进行了自然键轨道分析。此外, 由于 AdNDP 方法给出的结果对基组不敏感, 所以我们采用较小的 6-31G(d) 基组对 $C_nO_n^-$ ($n=5,6$) 团簇阴离子成键进行了 AdNDP^[124] 分析。绝热剥离能(ADE)的计算

采用优化后的阴离子能量和中性结构能量作差,而垂直剥离能(VDE)的计算则采用优化后的基态阴离子能量和在阴离子基态结构下中性结构的能量差。在 B3LYP 和 MP2 优化构型的基础上,我们进行了 CCSD(T)^[139]单点能计算。采用 OVGF(Outer Valence Green Function)^[153]方法计算了从阴离子基态不同轨道激发单电子所需的垂直剥离能(VDEs)。本章中所有计算均采用 Gaussian03 程序,分子结构和分子轨道图绘制分别采用 CYLview^[154] 和 Molekel 5.4 软件^[155]。

7.3 结果与讨论

7.3.1 结构及稳定性

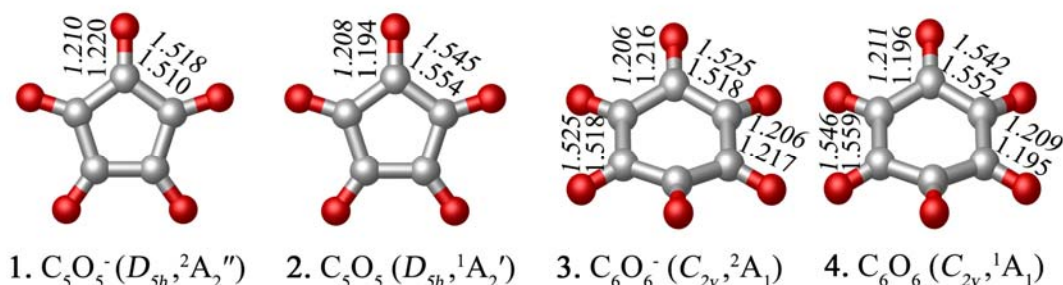


图 7.1 $C_5O_5^-$ (1), C_5O_5 (2), $C_6O_6^-$ (3) and C_6O_6 (4)在 B3LYP 及 MP2 水平上优化的构型。

Fig.7.1 Optimized ground-state structures of monocyclic $C_5O_5^-$ (1), C_5O_5 (2), $C_6O_6^-$ (3) and C_6O_6 (4) with bond lengths indicated in Å at both B3LYP (in normal mode) and MP2 (in *italic* mode).

表 7.1 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上理论计算 $C_5O_5^{-/0}$ and $C_6O_6^{-/0}$ 的各原子自然电荷、总键级、C-C 及 C-O 键级及振动频率。

Table 7.1 Calculated natural atomic charges ($q/|e|$) and total Wiberg bond indices (WBI) of oxygen and carbon atoms, Wiberg bond indices of the C-C bonds (WBI_{C-C}) and the C-O bonds (WBI_{C-O}), and the lowest vibrational frequencies ($\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$) of $C_5O_5^{-/0}$ and $C_6O_6^{-/0}$ at

B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	Symm	State	q_C	q_O	WBI_C	WBI_O	WBI_{C-C}	WBI_{C-O}	$\nu_{\min}$
$C_5O_5^-$	D_{5h}	$^2A_2''$	+0.33	-0.53	3.87	1.93	0.97	1.71	+68
C_5O_5	D_{5h}	$^1A_1'$	+0.37	-0.37	3.89	2.17	0.90	1.92	+33
$C_6O_6^-$	C_{2v}	2A_1	+0.33,+0.35	-0.50	3.87	1.97	0.97	1.74	+2
C_6O_6	C_{2v}	1A_1	+0.38	-0.38	3.89	2.17	0.89,0.90	1.92	+4

图 7.1 列出了 $C_5O_5^-(1)$, $C_5O_5(2)$, $C_6O_6^-(3)$ 和 $C_6O_6(4)$ 在 B3LYP 及 MP2 水平上优化的结构及相应的键长。 $C_5O_5^-(1)$ 阴离子及 $C_5O_5(2)$ 中性基态为完美的 D_{5h} 结构, 而 $C_6O_6^-(3)$ 阴离子及 $C_6O_6(4)$ 中性基态为轻微畸变的准平面 C_{2v} 结构。由表 1 及图 7.2 可知, C_{2v} $C_6O_6^-$ 结构为势能面上真正的极小, 而相应的 D_{6h} , D_{3d} , D_2 , C_2 , 和 C_s 结构为势能面上的过渡态或高级鞍点。这些结构和基态结构能量相差很小 ($<0.16\text{kcal/mol}$), 表明环状 $C_6O_6^-$ 阴离子团簇的势能面非常平缓。在 $C_4O_4^-$ 中, 能量几乎简并的 $\alpha\text{-HOMO}(a_{2u})$ 和 $\alpha\text{-HOMO-1}(b_{2g})$ 使得其基态电子结构在理论上很难被确定。而 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 的情形却与之不同, $\alpha\text{-HOMO}$ 和 $\alpha\text{-HOMO-1}$ 之间能隙较大 (CCSD(T) 水平上分别为 60.2 and 69.3 kcal/mol) 使得 $C_5O_5^-(^2A_1')$ 和 $C_6O_6^-(^2A_1)$ 阴离子基态容易被确定。图 7.1 中列出了 D_{5h} $C_5O_5(^1A_1')$ (2) 和 C_{2v} $C_6O_6(^1A_{1g})$ (4) 优化的中性基态结构, 与 Schleyer 等人报道的理论结果一致。

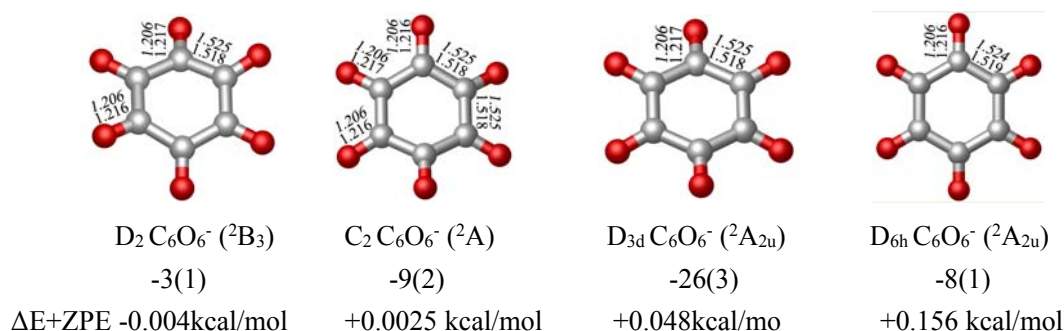


图 7.2 在 B3LYP 水平上优化的 $C_6O_6^-$ 四种低能量异构体结构和相对能量。

Fig. 7.2 Optimized four conforms of oxocarbons $C_6O_6^-$ with bond lengths indicated in Å at

B3LYP level. The energy of $C_{2v} C_6O_6^-$ is as the ground state energy.

由图 7.1 可见, B3LYP 优化给出的结果和 MP2 完全类似, 只是键长有很小差别。值得注意的是, $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 阴离子中的 C-C 键长比相应的 C_5O_5 和 C_6O_6 中性结构中平均要短 0.037 Å。这主要是由于阴离子 $\pi\text{-HOMO}$ (见图 7.3) 上存在完全离域的单电子, 从而使得碳环有一定的芳香性特征, 从而使得 C-C 键略有部分双键的性质。正是完全离域的单电子使得 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 阴离子与它们的中性结构相比在热力学上变得稳定。在 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 阴离子完全离域的 $\pi\text{-HOMO}$ 上增加 1 个电子便会得到非常稳定的芳香性 $C_nO_n^{2-}$ ($n=5,6$)。此外, 我们期待在 $C_nO_n^-$ 剥离一个电子变为中性结构的实验中观察到 C_n ($n=5,6$) 环的对称性环呼吸振动模式。在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上计算得到的 C_5O_5 和 C_6O_6 对称性环呼吸振动频率分别为 1754 和 1742 cm^{-1} , 比 C_4O_4 的对称性环呼吸振动频率 1824 cm^{-1}

要低 $70\sim 80\text{ cm}^{-1}$ ，表明随着环的增大离域程度有所降低。

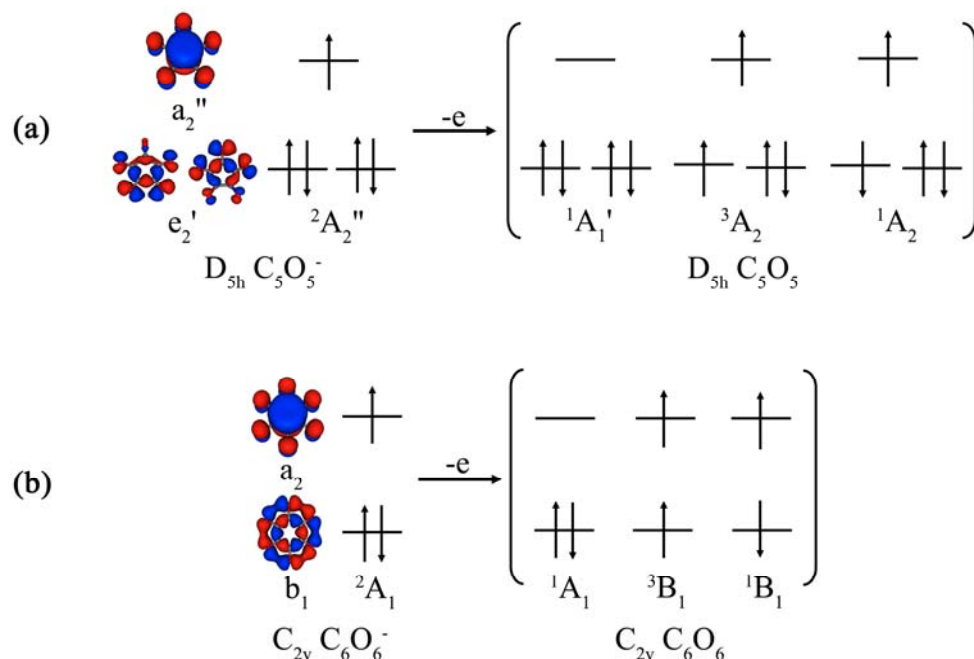
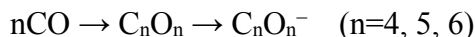


图 7.3 $D_{5h} C_5O_5^-$ 和 $C_{2v} C_6O_6^-$ 电离一个电子后得到的三个低能量中性电子态。

Fig.7.3 (a) Three low-lying electronic states of C_5O_5 formed upon detachment of one electron from $D_{5h} C_5O_5^-$. The ground state uses the description of D_{5h} symmetry, while the first and second excited states use the descriptions of C_{2v} symmetry (the real electronic structures of these excited states possess C_{2v} symmetry). (b) Three low-lying electronic states of C_6O_6 formed up detachment of one electron from $C_{2v} C_6O_6^-$.

自然键轨道(NBO)(见表 7.1)分析可知，在 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 中 C 和 O 原子符合八隅律，其中碳原子总键级为 $WBI_C=3.87\sim 3.89$ ，而氧原子总键级为 $WBI_O=1.93\sim 2.17$ 。 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 中 C-C 韦伯键级为 $0.89\sim 0.97$ ，表明 C-C 之间为典型的 σ 单键。需要指出的是， $C_nO_n^-$ 中 C-C 韦伯键级约为 0.97 高于其中性团簇中的 0.89 ，和从前面键长数据讨论得到的结论一致。 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 中 C=O 韦伯键级为 $1.71\sim 1.92$ ，表明 C=O 键为典型的双键。由于氧原子的电负性比碳原子大，不难理解在这些团簇中 O 原子携带较多的负电荷 $q_O=-0.37|e|\sim -0.53|e|$ ，而 C 原子携带部分正电荷 $q_C=+0.33|e|\sim +0.38|e|$ 。据文献报道，单重态的中性 C_nO_n ($n=5,6$) 团簇在理论上并不稳定，会自发解离为 n 个 CO 分子。Schleyer 等人在 B3LYP/6-311+G* 水平上计算了 $C_nO_n \rightarrow n\text{ CO}$ ($n=5,6$) 反应前后的能量变化 ΔE ，分

别为-25.7kcal/mol 和-31.2kcal/mol, 于是他们判断 $C_nO_n(n=5,6)$ 中性团簇不能稳定存在, 容易解离为自由的 CO 分子。为探讨 C_nO_n -阴离子团簇的热力学稳定性, 我们在 CCSD(T)/B3LYP 水平上计算了如下反应的能量变化:



包含零点能校正, 由 CO 聚合为 $C_nO_n(n=4, 5, 6)$ 团簇过程中的能量变化 ΔE_1 为 +53.88, +46.49, and +54.42 kcal/mol, 而由 C_nO_n 变为 $D_{4h} C_4O_4^{-(^2A_{2u})}$, $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1)和 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子团簇过程中的能量变化 ΔE_2 分别为-80.49, -86.87, and -85.59 kcal/mol, 而直接由 CO 形成 $D_{4h} C_4O_4^{-(^2A_{2u})}$, $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1), 和 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子团簇过程中的能量变化 $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ 分别为-26.61, -40.38 和 -31.17 kcal/mol。显然, 由 CO 聚合为 $C_nO_n(n=4, 5, 6)$ 团簇为较大的吸热过程, 表明 $C_nO_n(n=4, 5, 6)$ 在热力学上并不稳定, 这与 Schleyer 等人得到的结论一致。然而这些不稳定的 $C_nO_n(n=4, 5, 6)$ 中性团簇有着较大的电子亲和能(ΔE_2), 从而使得由 CO 形成 $D_{4h} C_4O_4^{-(^2A_{2u})}$, $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1)及 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子团簇的过程在热力学上是有利的。对比能量数据, 我们不难发现在这些 $C_nO_n^-(n=4,5,6)$ 阴离子团簇中, $C_5O_5^-$ 是热力学上最容易形成的。 $D_{4h} C_4O_4^-$ 团簇是由方酸 $C_4O_4H_2$ 作为原料得到并进行光电子能谱测定, $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 阴离子团簇也可由 $C_5O_5H_2$ 及 $C_6O_6H_2$ 或它们的钠盐为原料来制备和检测。

7.3.2 AdNDP 分析

为了进一步研究这些碳氧团簇的成键特征, 我们对 $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1) 和 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子团簇进行了 AdNDP 分析。作为自然键轨道(NBO)分析程序的拓展, 基于波函数分子轨道 AdNDP 方法更为形象和有效。由于目前版本的 AdNDP 程序只能分析闭壳层体系, 为探讨开壳层 $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1) 和 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子团簇的成键特征, 我们在 $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$ (1) 和 $C_{2v} C_6O_6^{-(^2A_1)}$ (3)阴离子结构基础上对其 $C_nO_n^{2-}$ 及 $C_nO_n(n=5, 6)$ 的成键进行了 AdNDP 分析, 这样可以间接分析出 $C_nO_n^-$ 的成键特征。由于 AdNDP 分析结果对所采用的基组不敏感, 所以我们在 B3LYP/6-31G(d) 水平上采用 AdNDP 程序对 $C_nO_n^{2-/-0}(n=5, 6)$ 的成键特征进行分析。图 7.4 列出了 AdNDP 分析给出的 $C_nO_n^{2-/-0}(n=5, 6)$ σ 和 π 键模式。

我们首先来讨论 $D_{5h} C_5O_5^{-(^2A_2'')}$, 共有 51 个价电子, O 原子的孤对电子形成 10 个 1c-2e 键占 20 个电子, 5 个 2c-2e C-C σ 单键占 10 个电子, 5 个 2c-2e C-O σ 键占 10 个电子, 5 个 2c-2e C-O π 键占 10 个电子, 剩余的 1 个电子用于离域的

5c-2e π 键。 C_{2v} $C_6O_6^{2-}$ (3) 的 AdNDP 成键模式和 D_{5h} $C_5O_5^{2-}$ ($^2A_2''$) 类似, 1c-2e LP, 2c-2e C-C σ 单键, 2c-2e C-O σ 键, 2c-2e C-O π 键的情形和 $C_5O_5^-$ 中除数目和布居数外完全相同。与 $C_5O_5^-$ 5c-2e π 键不同的是 $C_6O_6^{2-}$ 中含有布居数为 1|e| 的六中心离域(6c-2e) π 键。AdNDP 分析进一步表明, 多中心离域键的形成将提供额外的离域能从而使得 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^{2-}$ 阴离子具有一定的芳香性而得以稳定。

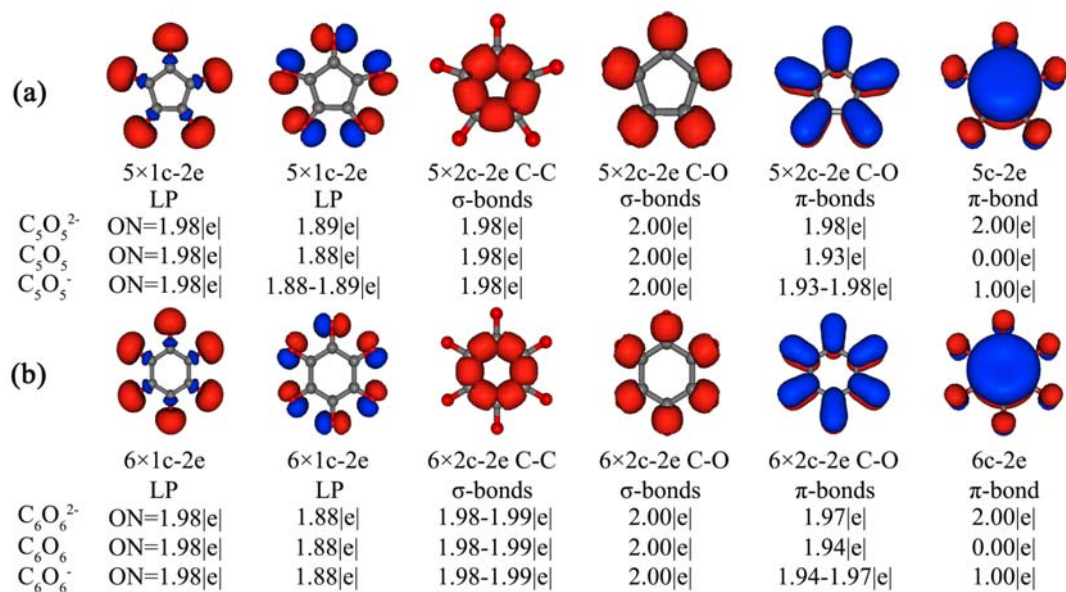


图 7.4 阴离子结构下 $C_5O_5^{2-/0}$ (a) 和 $C_6O_6^{2-/0}$ (b) 的 AdNDP 成键模式, ON 为电子布居数。

Fig.7.4 AdNDP σ - and π -bonding patterns of $C_5O_5^{2-/0}$ (a) and $C_6O_6^{2-/0}$ (b) at the ground state structures of the monoanions, with occupation numbers (ON) indicated.

7.3.3 ADE 和 VDEs

根据 Koopmans 定理, 光电子能谱获得的电子激发能 VDEs 可以近似地看作从阴离子的分子轨道上剥离一个电子需要的能量。我们在 B3LYP 及 MP2 优化结构的基础上对 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 基态及第一、第二个激发态采用耦合簇 CCSD(T) 方法进行了计算, 理论预测了它们的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)。另外, 我们采用 UOVGF 方法计算 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 的前三个垂直剥离能(VDEs)。

由图 7.3 可知, D_{5h} $C_5O_5^{2-}$ ($^2A_2''$) (1) 的最高占据轨道 HOMO (a_2'') 为典型的单电子离域 π 轨道, 而 HOMO-1(e_2') 则为二重简并的 σ 轨道。从 $C_5O_5^-$ 垂直剥离一个电子将会得到三个不同电子态的中性结构。第一垂直剥离能 VDE(X) 对应从最高占据轨道 HOMO (a_2'') 上剥离电子得到 $^1A_1'$ 中性结构需要的能量。第二和第三垂直剥离能 VDE(A) 和 VDE(B) 对应从简并的 HOMO-1(e_2') 轨道上剥离 1 个电子需要的

能量, 如果剥离的是 β 电子, 则终态为三重态 3A_2 ; 如果剥离的是 α 电子, 则终态为单重态 1A_2 。由表 7.2 可知, 在 $\Delta\text{CCSD(T)}/\text{B3LYP}$ 水平上, C_5O_5^- 第一绝热解离能 ADE 为 3.780 eV, VDE 为 3.874 eV, 而在 $\Delta\text{CCSD(T)}/\text{MP2}$ 水平上, ADE 为 3.723 eV, VDE 为 3.776 eV。在 CCSD(T) 水平上, C_5O_5 的电子亲和能为 3.72~3.78 eV。ADE 和 VDE 之间小的带隙(<0.10 eV)表明电子从 $\text{D}_{5h} \text{C}_5\text{O}_5^-$ (1)电离后得到 $\text{D}_{5h} \text{C}_5\text{O}_5$ (2)的中性结构, 结构上仅有微小变化。中性第一(3A_2)和第二激发态(1A_2) 在能量上很接近, 在 $\Delta\text{CCSD(T)}/\text{B3LYP}$ 水平上对应的第二、第三垂直剥离能分别为 4.951 和 5.181 eV, 而在 $\Delta\text{CCSD(T)}/\text{MP2}$ 水平上分别为 4.859 和 5.069 eV。值得一提的是, 无论采用 B3LYP 优化的结构还是 MP2 优化的结构, (U)OVGF 给出的 VDEs 值和 $\Delta\text{CCSD(T)}$ 的结果都很一致。高的极化强度(>0.87)表明 C_5O_5^- (和 C_6O_6^-)电子的剥离过程为单电子过程, 多参考态作用可以被忽略。

表 7.2 不同水平上计算的 $\text{D}_{5h} \text{C}_5\text{O}_5^- (^2A_2'')$ 和 $\text{C}_{2v} \text{C}_6\text{O}_6^- (^2A_1)$ 的绝热电离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)。 C_5O_5 的第一和第二激发态用 C_{2v} 对称性下的特征标表示,

因为其真实的电子结构为 C_{2v} 。

Table 7.2 Calculated ADEs/eV and VDEs/eV of $\text{D}_{5h} \text{C}_5\text{O}_5^- (^2A_2'')$ and $\text{C}_{2v} \text{C}_6\text{O}_6^- (^2A_1)$ at various theoretical levels. The first and second excited states of C_5O_5 use C_{2v} descriptions because their real electronic structures possess C_{2v} symmetry.

		Final	at B3LYP geometry		at MP2 geometry	
		state	Δ CCSD(T)	(U)OVGF	Δ CCSD(T)	(U)UOVGF
C ₅ O ₅ [−]	ADE		3.780		3.723	
(D _{5h} , ² A ₂ "')	VDE	¹ A ₁ '	3.874	3.818 (0.90)	3.776	3.938 (0.90)
	A	³ A ₂	4.951	5.050 (0.88)	4.859	4.936 (0.88)
	B	¹ A ₂	5.181	5.226 (0.87)	5.069	5.108 (0.88)
C ₆ O ₆ [−]	ADE		3.715		3.629	
(C _{2v} , ² A ₁)	VDE	¹ A ₁	3.771	3.879 (0.90)	3.679	3.735 (0.90)
	A	³ B ₁	4.999	4.959 (0.87)	4.896	4.841 (0.90)
	B	¹ B ₁	5.073	5.113 (0.87)	4.969	4.984 (0.87)

在我们的结果发表不久, Borden 和 Xue-Bin Wang 等^[169]采用光电子能谱实验结合从头计算对 C_5O_5^- 和 C_6O_6^- 进行了研究。他们实验给出了 C_5O_5^- 和 C_6O_6^- 阴离子的绝热剥离能(ADE)分别为 3.830 和 3.785eV, 和我们 $\text{CCSD(T)}/\text{B3LYP}$ 水平上计算的 3.780 和 3.715eV 一致。表明我们的计算结果和他们的实验结果良好吻合, 理论不仅能验证实验, 还能预测实验, 进一步表明理论研究的可靠性及重要性。他们理论研究给出的 C_5O_5^- 阴离子及中性基态结构和我们的结果完全一致。

而他们给出的 $C_6O_6^-$ 基态为 D_{2d} ，与我们得出的 C_{2v} 实际为等能量体 (-0.0004kcal/mol)，但我们在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上得到的 D_{2d} 为过渡态结构。造成这些微弱差异的原因主要有两个：一是 $C_6O_6^-$ 的势能面极为平缓，二是我们和 Borden 等计算时采用的基组不同。

7.4 本章小结

综上，本章我们采用从头算方法系统研究了 $C_nO_n^{-/0}$ ($n=5,6$) 阴离子及中性团簇的结构及成键特征。 $C_5O_5^-$ 阴离子基态为 D_{5h} 结构，而 $C_6O_6^-$ 基态则为轻微畸变的 C_{2v} 结构。 C_5O_5 及 C_6O_6 的电子亲和能比 C_4O_4 的 3.475 eV 高 $0.2\sim 0.3\text{ eV}$ ，而第一、第二激发能也比 C_4O_4 的相应值要高。 C_5O_5 及 C_6O_6 中性团簇的对称性环呼吸振动频率为 1750 cm^{-1} ，比几何尺寸略小的 C_4O_4 的相应值略低。这些结果为进一步的实验研究提供了重要的理论依据。

第八章 $C_6O_6Li_6$ 及 $C_6S_6Li_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物

8.1 引言

自 20 世纪 50 年代发现二茂铁和二苯铬以来^[171-173], 过渡金属夹心配合物研究受到学界广泛关注并得到快速发展, 已经成为有机金属化合物研究中非常重要的分支。过渡金属夹心配合物独特的结构和新颖的成键模式及其在催化及分子识别^[174]等领域的广泛应用使得该研究领域持续保持活力。经典的过渡金属夹心配合物主要指由两个芳香性环多烯配体配位一个过渡金属形成的单核配合物^[175-177] (如: 二苯铬), $d-\pi$ 配键对于过渡金属夹心配合物的稳定有着重要作用。

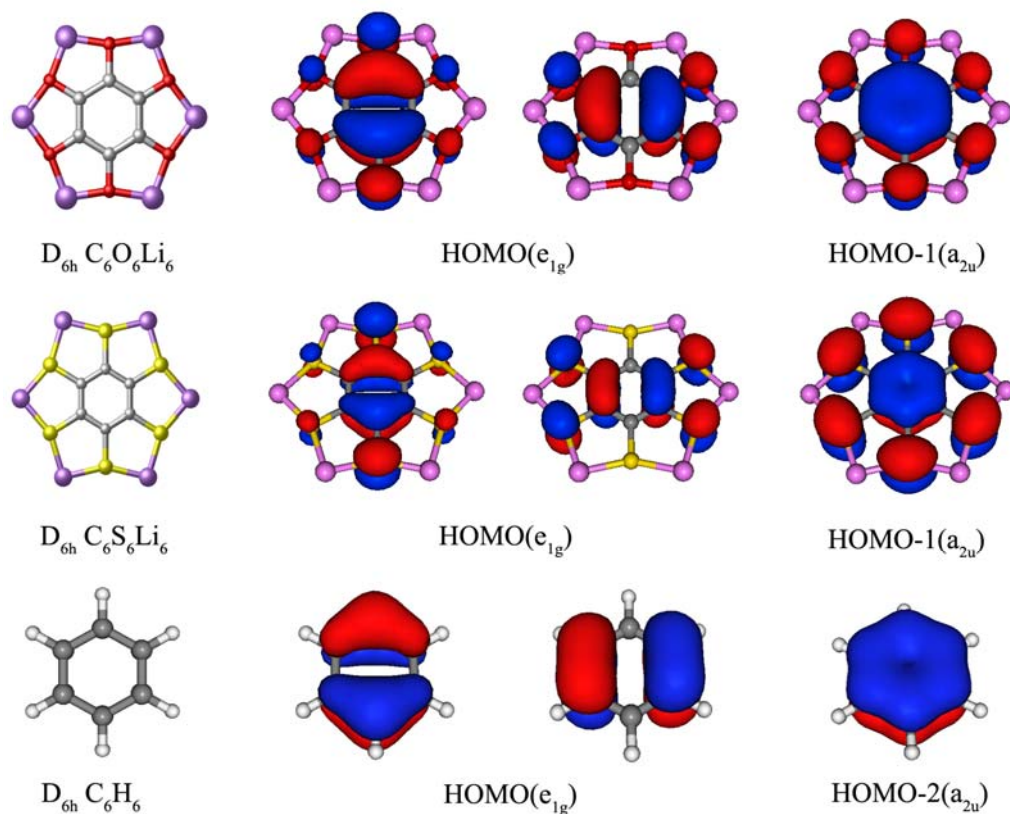


图 8.1 $D_{6h} C_6O_6Li_6$, $C_6S_6Li_6$ 和苯分子 $D_{6h} C_6H_6$ 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上的优化结构及三个离域 π 型轨道。

Fig.8.1 Optimized geometry of $D_{6h} C_6O_6Li_6$, $C_6S_6Li_6$ and their three π -type MOs at B3LYP/6-311+G(d) level compared with $D_{6h} C_6H_6$.

从二茂铁发现至今,人们一直试图通过修饰配体或设计新配体来改善过渡金属配合物的性质。新颖的芳香性分子如以 B_6C^{2-} , P_5^- , C_{60} 等为配体的过渡金属夹心配合物不断被设计或发现^[178-183]。这些具有不寻常结构和性质的双层、多层过渡金属三明治配合物及其纳米线,进一步丰富了夹心配合物领域,同时不断加深人们对 $d-\pi$ 配键的认识^[184-190]。

近年来,为降低温室效应,基于 CO 的分子和团簇的相关研究受到人们的广泛关注^[105-118]。苯六酚($C_6O_6H_6$)^[191]及其类似物($C_6S_6H_6$)^[192]失去六个氢质子 H^+ 变为 $C_6O_6^{6-}$ 和 $C_6S_6^{6-}$, 含 $C_6O_6^{6-}$ 和 $C_6S_6^{6-}$ 的碱金属盐有着广泛用途^[193,194]。 $C_6S_6Na_6$ 已经被实验合成并用 X-射线衍射测定了其晶体结构^[195]。含六个桥 Li 原子的完美轮状分子 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 已被理论证明是势能面上真正的极小结构。2009 年, H.Y Chen 课题组将 $C_6O_6Li_6$ 成功用于新型锂电池的电极材料^[196]。由图 8.1 可知: 和苯分子类似, D_{6h} $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 具有六个离域 π 电子, 由休克尔规则 ($4n+2$) 可知它们都具有芳香性, 进而可能和过渡金属形成三明治配合物。近来, Eiji Asato 等^[197]报道了两个含 $\mu^6-C_6O_6$ 单元的新颖过渡金属夹心配合物 $[Pd_7(THBQ)_2(tben)_6](PF_6)_4$, Wu 等人理论预测了以 $C_6O_6H_6$ 为配体的过渡金属三明治纳米线及其磁性纳米材料的结构和性质^[198]。然而, 对于以芳香性 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物结构和性质的相关研究至今未见有文献报道。

8.2 理论方法

本章中所有配体及夹心配合物结构优化采用 B3LYP^[137]和 PBE1PBE^[150]两种杂化密度泛函理论方法, 基组对 C, O, S, Li, Cr 等原子采用 6-311+G(d)^[151], Mo 和 W 原子采用附加 2 个 f 和 1 个 g 函数的 Stuttgart^[199]赝势基组。在结构优化的基础上进行了波函数稳定性分析和振动频率计算, 以验证所研究体系相应的结构是否为势能面上真正的极小。采用 Gaussian03^[122]自带的 NBO3.0 对为真正极小的配体及配合物的成键特征进行了自然键轨道分析。和经典的二苯铬类似, 本章中所讨论的夹心配合物均满足 18 电子规则, 我们推断单重态结构比其余的多重态的结构更稳定, 因此我们只对配合物单重态结构进行研究和讨论。为检测配体及夹心配合物的芳香性特征, 我们在 B3LYP/6-311+G(d)水平上对 $C_6X_6Li_6$ 配体及配合物中碳六元环中心上方 1.0 Å 处进行了核独立化学位移 (NICS)^[152]计算。本章中所有计算均采用 Gaussian03 程序, 分子结构和分子轨道图绘制分别采用 CYLview^[154] 和 Molekel 5.4 软件^[155]。

8.3 结果与讨论

8.3.1 几何结构

图 8.2 列出了以 $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物 $[M(C_6X_6Li_6)_2]$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 在 B3LYP 水平上得到的优化结构。由于采用 PBE1PBE 方法和 B3LYP 方法在 6-311+G(d) 基组水平上优化的结构仅有很小的差异, 我们在本章中所有的结果讨论主要基于 B3LYP 方法。

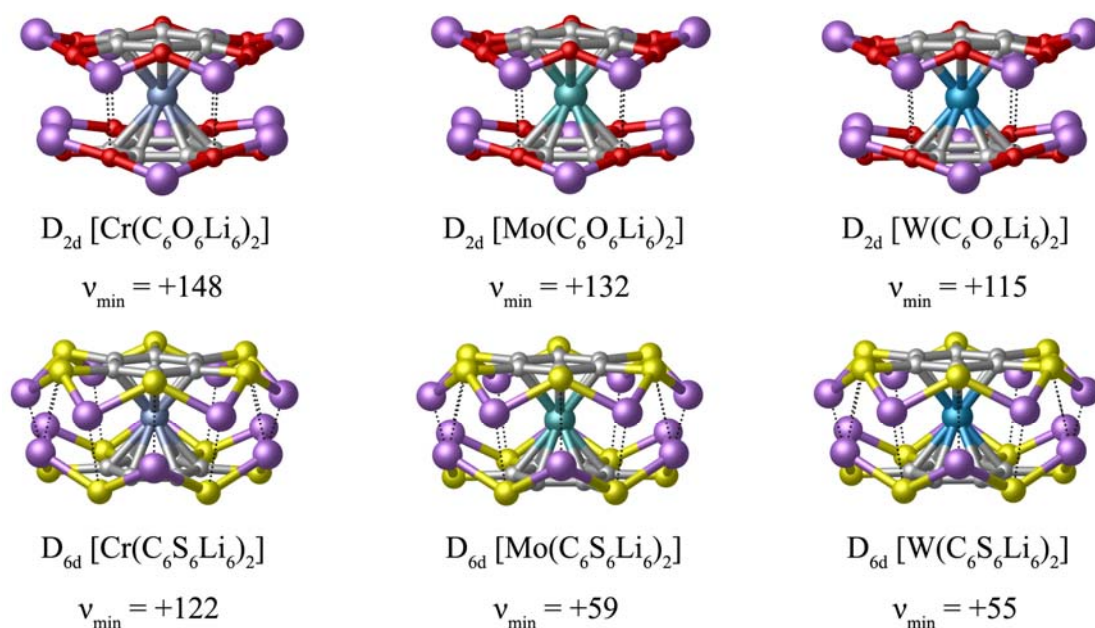


图 8.2 在 B3LYP 水平上的优化的夹心配合物 $D_{2d} [M(C_6O_6Li_6)_2]$ and $D_{6d} [M(C_6S_6Li_6)_2]$ ($M=Cr, Mo, W$) 结构。

Fig.8.2 Optimized structures of the sandwich-type complexes $D_{2d} [M(C_6O_6Li_6)_2]$ and $D_{6d} [M(C_6S_6Li_6)_2]$ ($M=Cr, Mo, W$) at the B3LYP level.

与经典的夹心配合物二苯铬类似, 在 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 系列配合物中, 过渡金属 M 原子被两个平行配体中的 C_6 环配位。 $D_{2d} Cr(C_6O_6Li_6)_2$ 和 $D_{6d} Cr(C_6S_6Li_6)_2$ 结构中的 $C-Cr$ 键长分别为 2.105-2.195 Å 及 2.182 Å, 它们与二苯铬中的 $C-Cr$ 键长 2.171 Å 十分接近, 表明 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 为典型的夹心配合物。然而, 所含配体的不同使得该系列配合物和重叠式的二苯铬在结构上又有着明显的不同。如图 8.2 所示, 为避免配体间强的静电排斥作用, $M(C_6S_6Li_6)_2$ 系列配合物倾向形成完全交错的 D_{6d} 结构。由表 8.1 可知, $M(C_6S_6Li_6)_2$

系列配合物中 S 原子携带自然电荷为-0.58~-0.59|e|, 而 Li 原子为+0.77|e|。由于配体间硫和锂强的静电斥力, 完全重叠式结构的 D_{6h} M(C₆S₆Li₆)₂ 明显不稳定。D_{6h} Cr(C₆S₆Li₆)₂ 为势能面上的 8 级鞍点, 能量比完全交错式 D_{6d} 结构的高 3.31 电子伏特。由于配体间 S 和 Li 彼此吸引, D_{6d} M(C₆S₆Li₆)₂ 近乎形成了笼状结构。由于配体 C₆O₆Li₆ 比 C₆S₆Li₆ 小, 使得 D_{6d} M(C₆O₆Li₆)₂ 没有足够的空间容纳 12 个锂原子而不能稳定。以 Cr(C₆O₆Li₆)₂ 为例, 完全重叠式的 D_{6h} 结构为过渡态, 完全交错式的 D_{6d} 结构为九级鞍点, 能量比 D_{2d} 结构的分别高出 2.64eV, 1.31eV。轻微畸变的 D₃ 结构为极小结构, 能量比 D_{2d} 结构的高 0.27eV。为避免强的静电斥力, D_{2d} Cr(C₆O₆Li₆)₂ 中四个 Li 原子完全从配体中间移至平面上方 0.54Å, D_{2d} Mo(C₆O₆Li₆)₂ 和 W(C₆O₆Li₆)₂ 与其情形类似。

表 8.1 在 B3LYP 水平上计算的 C₆H₆, C₆X₆Li₆, [Cr(C₆H₆)₂], and [M(C₆X₆Li₆)₂]

(M=Cr, Mo, W; X=O, S)的键长(*r*/Å), 自然电荷。

Table 8.1 Calculated bond lengths (*r*/Å), natural atomic charges (*q*/|e|) of C₆H₆, C₆X₆Li₆,

[Cr(C₆H₆)₂], and [M(C₆X₆Li₆)₂] (M=Cr, Mo, W; X=O, S) at B3LYP.

	<i>r</i> _{C-M}	<i>r</i> _{C-C}	<i>r</i> _{C-X}	<i>r</i> _{X-Li}	<i>r</i> _{Li-Li}	<i>q</i> _M	<i>q</i> _C	<i>q</i> _X	<i>q</i> _{Li}
C ₆ H ₆		1.395	1.084				-0.21	+0.21	
C ₆ O ₆ Li ₆		1.409	1.388	1.781			+0.17	-1.11	+0.94
C ₆ S ₆ Li ₆		1.418	1.808	2.193			-0.17	-0.71	+0.88
Cr(C ₆ H ₆) ₂	2.171	1.416	1.084			-0.02	-0.22	+0.22	
Cr(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	2.195	1.443	1.357	1.800	2.342	-0.65	+0.28	-0.93	+0.76
	2.105	1.445	1.407	1.832			+0.21	-0.99	+0.86
				1.950					
Mo(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	2.298	1.457	1.357	1.817	2.328	-0.78	+0.28	-0.92	+0.76
	2.213	1.458	1.406	1.836			+0.21	-0.98	+0.86
				1.972					
W(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	2.305	1.459	1.357	1.819	2.336	-0.61	+0.29	-0.92	+0.73
	2.220	1.459	1.408	1.839			+0.22	-0.97	+0.84
				1.977					
Cr(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	2.182	1.443	1.841	2.239	2.542	-0.03	-0.18	-0.59	+0.77
Mo(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	2.269	1.452	1.844	2.243	2.560	-0.12	-0.18	-0.58	+0.77
W(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	2.276	1.456	1.846	2.244	2.568	+0.12	-0.20	-0.58	+0.77

8.3.2 成键特征

$M(\text{Li}_6\text{C}_6\text{X}_6)_2$ ($M=\text{Cr, Mo, W}$; $\text{X}=\text{O, S}$)系列过渡金属夹心配合物新颖的结构必然意味着其具有特殊的成键特征。由表8.1可知, $\text{D}_{6h}\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$ 中碳原子带少量的正电荷(+0.17), 而 C_6H_6 和 $\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$ 中碳原子则带少量的负电荷 (-0.21 and -0.17)。于是我们可以推断 $\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$ 和 C_6H_6 及 $\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$ 在相应的过渡金属夹心配合物中也必然不同。结果也确实如此, 在过渡金属夹心配合物 $\text{D}_{2d}\text{M}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ 中过渡金属原子携带负电荷而碳原子携带正电荷, 而在 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ 和 $\text{M}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$ 中则刚好相反, 过渡金属携带部分正电荷, 而碳原子则携带部分负电荷。

表8.2 在B3LYP水平上计算得到的 C_6H_6 , $\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ 和 $[\text{M}(\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6)_2]$ ($M=\text{Cr, Mo, W}$; $\text{X}=\text{O, S}$)的韦伯键级, 核独立化学位移(NICS)及HOMO-LUMO能隙。

Table 8.2 Wiberg bond indices (WBI), NICS(1) and NICS_{zz}(1) and HOMO-LUMO energy gaps ($\Delta E_{\text{gap}}/\text{eV}$) of C_6H_6 , $\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, and $\text{M}(\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6)_2$ ($M=\text{Cr, Mo, W}$; $\text{X}=\text{O, S}$) at B3LYP level.

	WBI					NICS (1)	NICS _{zz} (1)	ΔE_{gap}
	$M\text{-C}_{12}$	$M\text{-X}_{12}$	C-C	C-X	X-Li			
C_6H_6			1.44	0.93		-10.0	-29.4	6.60
$\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$			1.31	1.03	0.05	-10.4	-21.2	2.16
$\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$			1.34	1.06	0.11	-8.4	-20.2	2.99
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3.91	0.16	1.28	0.91		-20.1	-34.7	4.00
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$	4.79	0.49	1.12	1.08	0.10	-19.3	-22.8	1.83
			1.12	0.99	0.13			
$\text{Mo}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)$	4.43	0.63	1.12	1.09	0.13	-15.5	-23.4	2.19
			1.12	1.00	0.09			
$\text{W}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$	4.74	0.56	1.11	1.07	0.15	-15.8	-25.0	2.20
			1.12	0.98	0.12			
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$	3.80	0.62	1.21	1.02	0.12	-17.3	-23.0	2.56
$\text{Mo}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$	4.13	0.62	1.19	1.02	0.12	-14.2	-25.4	2.46
$\text{W}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$	4.33	0.60	1.18	1.02	0.12	-14.1	-22.9	2.39

为进一步认识这些过渡金属夹心配合物的成键特点, 我们进一步分析了韦伯键级。如表 8.2 所示, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ 中碳环上所有碳原子和过渡金属 Cr 间总键级为 4.79, 明显高于 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ (3.91) 和 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$ (3.80)。同样, $\text{M}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ ($M=\text{Mo}$,

W)中 $M-C_{12}$ 总键级也明显高于 $M(C_6S_6Li_6)_2$ ($M=Mo, W$)。这些数据充分表明: 和 C_6H_6 及 $C_6S_6Li_6$ 相比, 配合物中 $C_6O_6Li_6$ 和过渡金属有着更强的配位作用。

在 GIAO-B3LYP/6-311+G(d)水平上, 我们计算了 $C_6X_6Li_6$ 及其过渡金属夹心配合物 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 碳环中心上方 1.0 Å 处的 NICS 及 $NICS_{zz}$ 值。如表 8.2 所示, D_{6h} $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 的 $NICS(1)$ 值为 -10.4, -8.4 ppm, $NICS_{zz}(1)$ 值为 -21.2, -20.2 ppm, 而 C_6H_6 的 $NICS(1)$ 及 $NICS_{zz}(1)$ 值分别为 -10.0 和 -29.4 ppm, 表明 D_{6h} $C_6O_6Li_6$ 和 $C_6S_6Li_6$ 与苯分子具有类似的芳香性。值得一提的是, $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 系列配合物的 $NICS(1)$ 和 $NICS_{zz}(1)$ 值分别为 -14.1~-19.3 ppm 及 -22.8~-25.4 ppm, 比自由配体中的相应值更大, 表明配合物中过渡金属的 nd_{z^2} 轨道对配体的芳香性也有一定贡献。

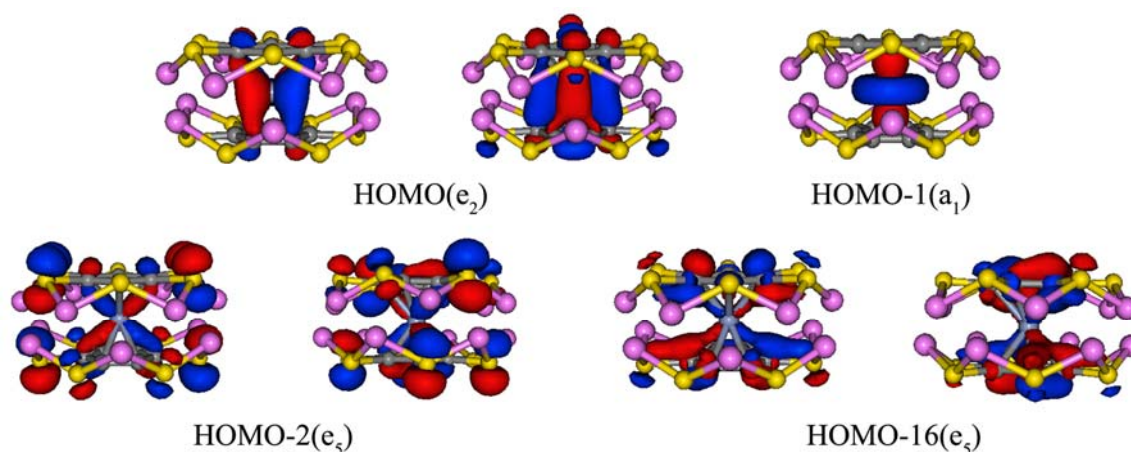


图 8.3 B3LYP/6-311+G(d)水平上, D_{6d} $Cr(C_6S_6Li_6)_2$ 中过渡金属 Cr 3d 轨道和配体 π 轨道有典型作用的分子轨道。

Fig. 8.3 MO pictures of D_{6d} $Cr(C_6S_6Li_6)_2$ at the B3LYP/6-311+G(d) level involving the Cr 3d orbitals and the π orbitals of the ligands.

$M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 系列配合物的稳定性和过渡金属部分占据的 d 轨道与配体的离域 π 轨道之间强的 d- π 作用密切相关。图 8.3 列出了代表性配合物 D_{6d} $Cr(C_6S_6Li_6)_2$ 中配体离域 π 轨道与 Cr 3d 轨道有明显作用的分子轨道。 D_{6d} $Cr(C_6S_6Li_6)_2$ 二重简并的 HOMO (最高占据轨道) 主要由 Cr $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 的轨道与配体 $C_6S_6Li_6$ 简并的反键轨道 π^* 轨道作用形成。该轨道对于过渡金属 Cr 向配体反馈电子 $Cr \rightarrow (C_6S_6Li_6)_2$ 的贡献最大。HOMO-1(a_1) 轨道主要是 Cr 原子 3 d_{z^2} 轨道的贡献。HOMO-2(e_3) 则由配体 $C_6O_6Li_6$ π 型的 HOMOs (e_{1g}) 和 Cr 的 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 轨道作用形成, 配体主要通过这两个简并轨道向过渡金属 Cr 提供电子。有趣的是 HOMO-16(e_3) 轨道包含了配体 S 原子孤对电子的贡献。该系列 $M(C_6X_6Li_6)_2$ 其

它配合物中存在类似的成键特征，正是这些 $L \rightarrow M$ ， $M \rightarrow L$ 有效电子受授键的形成使得 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 系列配合物得以稳定。

8.3.3 热力学稳定性

对于该系列配合物 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 的热力学稳定性，我们可通过气相中配体 $C_6X_6Li_6/C_6H_6$ 交换反应来认识。如图 8.4 所示，由二苯铬 $M(C_6H_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$) 为原料通过配体 $C_6X_6Li_6/C_6H_6$ 交换来制备该系列配合物的整个反应可分作(1)和(2)两步。

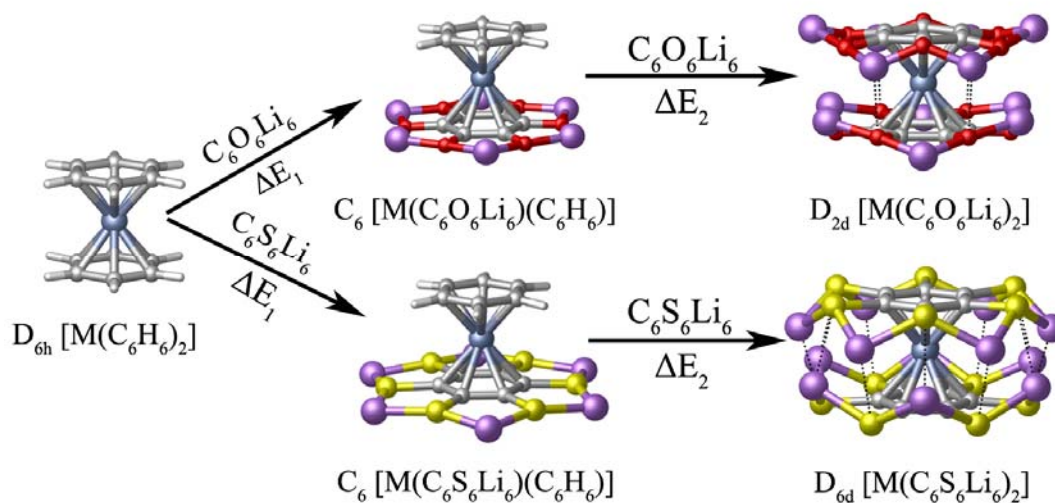


图 8.4 由 $M(C_6H_6)_2$ 通过两步配体交换反应来制备 $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$) 系列配合物示意图。

Fig.8.4 Two-step ligand-exchange reactions of $M(C_6H_6)_2$ to produce $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$).

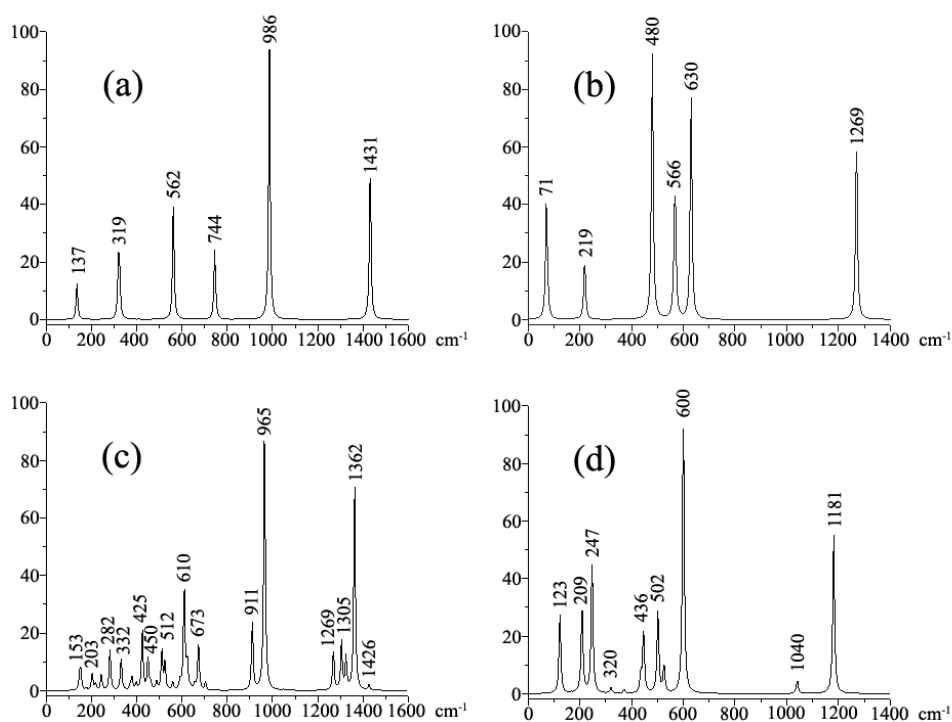
由表 8.3 可知，在 B3LYP 水平上，整个反应过程中总能量的变化 $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ 为 $(-11.61 \sim -44.83 \text{ kcal/mol})$ ，包含零点能校正)，表明通过 $C_6X_6Li_6$ 取代 C_6H_6 来制备该系列配合物在能量上是有利的。有趣的是，第一步反应(R.1)对 $C_6S_6Li_6$ 配体来说能量变化为 $\Delta E_1 = +1.14 \sim +3.89 \text{ kcal/mol}$ ，而对 $C_6O_6Li_6$ 能量变化为 $\Delta E_1 = -2.72 \sim -9.16 \text{ kcal/mol}$ ，由此我们可以判断第一步反应为可逆反应。第一步反应得到的混合配体夹心配合物 $M(C_6X_6Li_6)(C_6H_6)$ ，随着 $C_6X_6Li_6$ 量的不断增加而促使第二步反应的进行。较大的 $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2$ 表明整个反应为热力学上有利的放热过程，我们期望该系列夹心配合物可通过配体交换反应制备。

表 8.3 B3LYP 水平上计算的反应 1,2 的能量变化(包含零点能校正)

Table 8.3 Calculated energy changes $\Delta E(\text{kcal/mol})$ for Reaction 1 and Reaction 2 at B3LYP with zero-point corrections included.

	ΔE_1	ΔE_2	$\Delta E_1 + \Delta E_2$
Cr(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	-2.72	-33.15	-35.87
Mo(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	-8.21	-4.54	-12.75
W(C ₆ O ₆ Li ₆) ₂	-9.16	-2.45	-11.61
Cr(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	+3.89	-43.81	-39.92
Mo(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	+1.52	-45.36	-43.84
W(C ₆ S ₆ Li ₆) ₂	+1.14	-45.97	-44.83

8.3.4 红外光谱预测

图 8.5 在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上理论模拟的 D_{6h} C₆O₆Li₆ (a), C₆S₆Li₆ (b),
D_{2d} Cr(C₆O₆Li₆)₂ (c), and Cr(C₆S₆Li₆)₂ (d) 的红外光谱Fig.8.5 Simulated IR spectra of D_{6h} C₆O₆Li₆ (a), C₆S₆Li₆ (b), D_{2d} Cr(C₆O₆Li₆)₂ (c),
and Cr(C₆S₆Li₆)₂ (d) at the B3LYP/6-311+G(d) level.

由图 8.5 可见, 对称性高的 D_{6h} C₆O₆Li₆ (a), C₆S₆Li₆ (b) 的红外光谱相对比较

简单。(a)中 562cm^{-1} 和(b)中 480cm^{-1} 为 $\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$ 和 $\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$ 环上 O-Li 及 S-Li 的伸缩振动吸收峰。(a)中 $137, 319, 744\text{ cm}^{-1}$ 和(b)中 $71, 187, 566\text{cm}^{-1}$ 为 C-X-Li 面外和面内弯曲振动引起的吸收峰。 $\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$ 中 986cm^{-1} 处吸收峰对应 C-O 的反对称伸缩振动, 而 $\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$ 中 630 cm^{-1} 处吸收峰对应 C-S 的反对称伸缩振动。 $\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6$ and $\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6$ 中典型的 C-C 反对称伸缩振动分别对应着 1431cm^{-1} 和 1269cm^{-1} 处吸收峰。轻微畸变的 $\text{D}_{2d}\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ (c)及完美的 $\text{D}_{6d}\text{Cr}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$ (d)红外图谱比较复杂, 512 和 502 cm^{-1} 处吸收峰对应着 C-Cr 键的反对称呼吸振动, 表明过渡金属中心和配体之间强的配位作用。 $\text{D}_{2d}\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ (c)中 1269 cm^{-1} 处, $\text{D}_{6d}\text{Cr}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$ (d)中 1040 cm^{-1} 处吸收峰为 C-C 键的反对称伸缩振动引起的, 和自由配体中对应的 C_6 -环呼吸振动相对应。和自由配体 $\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6$ (X=O,S)中 C-C 反对称伸缩振动引起的吸收峰 1431 and 1269 cm^{-1} 相比, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{O}_6\text{Li}_6)_2$ and $\text{Cr}(\text{C}_6\text{S}_6\text{Li}_6)_2$ 中相应的峰 1362 and 1181cm^{-1} 明显出现红移, 表明配合物配位键的形成同时削弱了配体内部的作用。

8.4 本章小结

本章我们基于密度泛函方法理论预测了以芳香性 $\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6$ 为配体的过渡金属夹心配合物 $\text{M}(\text{C}_6\text{X}_6\text{Li}_6)_2$ (X=O, S; M=Cr, Mo, W)的结构及稳定性。配体和过渡金属之间的 d- π 配位键对于该系列配合物的稳定有着重要作用。NICS 及 NICS_{zz} 值表明配体在该系列配合物中仍具有芳香性。这些结构新颖且满足 18 电子规则的过渡金属夹心配合物期待进一步实验合成及表征。

第九章 总结与展望

9.1 本论文主要结论

本文采用密度泛函理论和波函数理论方法, 基于等(价)电子体和等瓣相似性原理, 并结合光电子能谱实验(部分工作), 对系列硼氧与碳氧二元微团簇的几何和电子结构、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. 采用密度泛函理论和光电子能谱实验相结合的方法对 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 的基态结构进行了系统研究, 并采用适配性自然密度划分(AdNDP)程序对它们基态结构的成键进行了分析。通过研究发现 $B_5O_3^-$ 、 $B_6O_3^-$ 的基态结构分别为 C_{2v} $B_2(BO)_3^-$ (1A_1) 和 C_s $B_3(BO)_3^-$ ($^2A'$), 它们均含有一个新颖的桥基 μ^2 -BO 和 两个端基 μ^1 -BO, 与硼烷 $B_2H_3^-$ 及 $B_3H_3^-$ 的结构十分类似。 $B_5O_3^-$ 、 $B_6O_3^-$ 基态结构可以看作是 $B_2H_3^-$ 及 $B_3H_3^-$ 的硼羰基(BO)取代物, 用 $B_2(BO)_3^-$ 和 $B_3(BO)_3^-$ 表示更能反映其本质, 从而进一步验证了 BO/H 的等瓣相似性。采用 B3LYP-TDDFT 方法计算的阴离子绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs)与光电子能谱实验给出的结果非常吻合(如 $B_5O_3^-$ 理论计算的 ADE 为 4.27eV, 实验给出的结果为 4.34eV)。在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 理论水平上计算的 $B_2(BO)_3$ 中性团簇中桥-BO 的振动频率为 1917 cm^{-1} , 与光电子能谱实验中观察到的频率 $1980 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ 吻合良好。AdNDP 分析揭示了 $B_5O_3^-$ 、 $B_6O_3^-$ 基态结构中 μ^2 -BO 的成键特征, BO 作为 σ -自由基和 H 类似, 和相邻的两个硼形成了三中心二电子 σ 型离域键。通过研究发现 $B_5O_3^-$ 、 $B_6O_3^-$ 中性团簇的基态结构和其阴离子不同, 它们结构中均含有桥氧原子。

2. 系统的密度泛函理论研究结果证实笼状硼氧团簇 $B_6(BO)_7^-$ 与 C_{3v} $B_6H_7^-$ 的结构类似, 含有新颖的面基 μ^3 -BO, $B_6(BO)_7^-$ 可以看作 $B_6H_7^-$ 的 BO (硼羰基) 取代物。在 B3LYP/6-311+G(d) 水平上对该 $B_6(BO)_7^-$ 与 C_{3v} $B_6H_7^-$ 团簇进行的频率分析确证它们均为体系势能面上的真正极小结构。适配性自然密度划分(AdNDP)成键分析揭示在 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$ 和 $B_6H_7^-$ 中分别含有三个菱形 B-B-B-B(μ^3) 和 B-B-B-H(μ^3) 四中心二电子(4c-2e)键, 与 K.Hoffmann 等对 C_{3v} $B_6H_7^-$ 进行 AIM 拓扑分析得出的结论一致。此外, 我们还理论预测了这些阴离子团簇的绝热剥离能(ADEs)和垂直剥离能(VDEs), 为进一步光电子能谱实验提供了理论依据。

3. 采用 B3LYP 和 MP2 两种方法在 aug-cc-pVTZ 基组水平上对 $C_2O_2^{-/0}$ 和

$C_3O_3^{-/0}$ 团簇结构进行了优化和频率分析, 并在 B3LYP 结构的基础上进行了 CCSD(T)单点能计算。研究发现, $C_2O_2^-$ 阴离子及中性的基态结构分别为轻微畸变的 C_{2h} $C_2O_2^- (^2A_u)$ 和线性三重态 $D_{\infty h}$ $C_2O_2 (^3\Sigma^-)$; 而 $C_3O_3^-$ 的基态结构则为完美的正三角形结构 D_{3h} $C_3O_3^- (^2A_2'')$ 。在 CCSD(T)水平上, $C_2O_2^-$ 和 $C_3O_3^-$ 解离为自由 CO 分子的能量变化 ΔE 分别为 59.7 和 19.7 kcal/mol, 表明由 CO 聚合形成 $C_2O_2^-$ 和 $C_3O_3^-$ 在能量上是有利的。

4. 光电子能谱实验结合从头算理论的结果表明, $C_4O_4^-$ 团簇的基态结构为 D_{4h} $C_4O_4^- (^2A_{2u})$, 中性基态为 D_{4h} $C_4O_4 (^3B_{2g})$, 解决了理论上争议多年的问题。

5. 采用 B3LYP 和 MP2 两种方法在 aug-cc-pVTZ 水平上对 $C_5O_5^{-/0}$ 和 $C_6O_6^{-/0}$ 团簇的结构和稳定性进行了研究。计算结果表明 $C_5O_5^-$ 阴离子及中性基态均为完美的 D_{5h} 结构, 电子态分别为 $^2A_2''$ 和 $^1A'$, 而 $C_6O_6^-$ 阴离子及中性基态为轻微畸变的准平面 C_{2v} 结构, 电子态分别为 2A_1 和 1A_1 。在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平上计算得到的 C_5O_5 和 C_6O_6 对称性环呼吸振动频率分别为 1754 和 1742 cm^{-1} 。AdNDP 分析发现在 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 中分别存在五中心和六中心二电子键, 离域的单电子使得阴离子比相应的中性分子稳定。

6. 采用密度泛函理论方法对 $C_6O_6Li_6$ (C_6O_6 的锂化物) 和 $C_6S_6Li_6$ 作为配体的过渡金属夹心配合物 $[M(C_6X_6Li_6)_2]$ ($M=Cr, Mo, W; X=O, S$) 的结构、成键、热力学稳定性及光谱性质进行了研究。通过研究发现, 完美的 D_{6d} $M(C_6S_6Li_6)_2$ 和轻微畸变的 D_{2d} $M(C_6O_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$) 为体系势能面上真正的极小结构。该系列配合物中过渡金属原子的 nd 轨道和配体之间强的 d-p 作用是使其稳定的主要原因。值得一提的是, O, S 的孤对电子也对体系的稳定性有一定贡献。理论分析表明, 以 $Cr(C_6H_6)_2$ 为原料通过配体交换反应制备该系列配合物在热力学上是可行的。

9.2 主要创新点

1. 首次在理论和实验上确定了含桥基 μ^2 -BO 的 $B_5O_3^-$ 和 $B_6O_3^-$ 的基态结构; 理论预测了含面基 μ^3 -BO 的 C_{3v} $B_6(BO)_7^-$, 丰富了硼羰基化学。

2. 首次在理论和实验上确定了 $C_4O_4^-$ 的基态结构为 D_{4h} ($^2A_{2u}$), C_4O_4 基态为三重态 D_{4h} ($^3B_{1u}$); 理论预测了 $C_5O_5^-$ 和 $C_6O_6^-$ 的基态结构。

3. 理论发现 C_6O_6 , C_6S_6 的锂化物 $C_6O_6Li_6$, $C_6S_6Li_6$ 与苯类似, 具有 6 个离域 π 电子, 可作为芳香性配体与过渡金属形成系列稳定的夹心配合物。

9.3 工作展望

硼氧与碳氧团簇由于氧的孤对电子而具有复杂的结构,对它们的结构和性质的研究各自形成了一个大的课题,还有许多需要和值得探讨的问题。本论文第一章提出的问题还没有完全回答,即使是尝试回答的部分内容也远非完善。对于硼氧与碳氧团簇的后续研究,我们将重点关注以下方面:

1.进一步扩展 B_mO_n ($m < 10$) 系列富硼硼氧微团簇及其阴离子的结构和性质研究,探讨其中可能存在的新颖化学键(如 $B \equiv B$ 三重键、 μ^4 -BO 等),确定由平面硼氧团簇向三维立体转变的过渡结构。

2.含 μ^n -BO 端基、桥基和面基的全硼富勒烯和硼纳米管,例如 $B_{40}(BO)_n$ ($n=2,4,\dots$)等。

3.对 $C_nO_nLi_x$ 的相关结构和性质进行研究,进一步探讨含芳香性 $C_nO_nLi_x$ 配体的过渡金属夹心配合物的稳定性。

参考文献

- [1] 王广厚.团簇的结构和奇异性质[J].物理学进展, 1993, 266:1-2.
- [2] 李志伟,赵存元*, 陈六平,芳香性团簇的结构和光谱性质的理论研究[J].化学进展, 2006,18(12):1659-1607.
- [3] 赵媛媛,含硼原子团簇的结构和性质的理论研究. 博士论文, 吉林大学, 2007, 1-20.
- [4] F. Albert Cotton, Carlos A. Murillo, and Manfred Bochmann, “Advanced Inorganic Chemistry”, Wiley-Interscience, 6th edition, 1999.
- [5] L. Hanley, S. L. Anderson. Oxidation of small boron cluster ions (B_{1-13}^+) by oxygen [J]. J Chem Phys, 1988, 89: 2848-2860.
- [6] S. H. Jhi, Y. K. Kwon, K. Bradley, J. C. Gabriel. Hydrogen storage by physisorption: beyond carbon [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 769-773.
- [7] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H. J. Zhai, and 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.
- [8] A. P. Sergeeva, D. Y. Zubarev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev, and 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.
- [9] A. P. Sergeeva, B. B. Averkiev, H. J. Zhai, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, All-Boron Analogues of Aromatic Hydrocarbons: B_{17}^- and B_{18}^- [J]. J. Chem. Phys. 2011, 134: 224304.
- [10] W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, B. B. Averkiev, L. S. Wang, and A. I. Boldyrev, A Concentric Planar Doubly p Aromatic B_{19}^- Cluster [J]. Nature Chem. 2010, 2: 202-206.
- [11] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, and L. S. Wang, Planar-to-Tubular Structural Transition in Boron Clusters: B_{20} as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 2005, 102: 961-964.

- [12] A.P. Sergeeva, L.S. Wang, and A.I. Boldyrev, A Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of B_{21}^- : Negatively Charged Boron Clusters Continue to Be Planar at 21, Z.A. Piazza, W.L. Li, C. Romanescu [J]. J. Chem. Phys. 2012, 136:104310-9.
- [13] P. Alina Sergeeva, Z. A. Piazza, C. Romanescu, W. L. Li, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, B_{22}^- and B_{23}^- : All-Boron Analogues of Anthracene and Phenanthrene [J]. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134:18065-18073.
- [14] D. White, D. E. Mann, P. N. Walsh, and A. Sommer, Infrared Emission Spectra of Gaseous B_2O_3 and B_2O_2 [J]. J. Chem. Phys. 1960, 32:481.
- [15] P. G. Wenthold, J. B. Kim, K. L. Jonas, W. C. Lineberger, An Experimental and Computational Study of the Electron Affinity of Boron Oxide [J]. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 4472-4474.
- [16] R. J. Doyle. High-molecular-weight boron oxides in the gas phase [J]. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 4120-4126.
- [17] P. A. Hintz, S. A. Ruatta, S. L. Anderson. Interaction of boron cluster ions with water: Single collision dynamics and sequential etching [J]. J. Chem. Phys. 1990, 92: 292-303.
- [18] P. A. Hintz, S. A. Ruatta, S. L. Anderson. Reactions of boron cluster ions ($B+n$, $n=2-24$) with N_2O : NO versus NN bond activation as a function of size [J]. J. Chem. Phys. 1991, 94: 6446-6458.
- [19] D. Peiris, A. Lapicki, S. L. Anderson, R. Napora, D. Linder, M. Page. Boron Oxide Oligomer Collision-Induced Dissociation: Thermochemistry, Structure, and Implications for Boron Combustion [J]. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 9935-9941.
- [20] A. Lapicki, D. M. Peiris, S. L. Anderson. Reactions of Boron Oxide and $B_nO_mH^+$ Cluster Ions with Water [J]. J Phys Chem A, 1999, 103: 226-234.
- [21] M. Tanimoto, S. Saito, E. Hirota. Microwave spectrum of the boron monoxide radical, BO [J]. J. Chem. Phys. 1986, 84: 1210-1214.
- [22] A. G. Maki, J. B. Burkholder, A. Sinha, C. J. Howard. Fourier transform infrared spectroscopy of the BO_2 radical [J]. J. Mol. Spectrosc. 1988, 130: 238-248.
- [23] (a) R. S. Mullikin. The Isotope Effect in Band Spectra, II: The Spectrum of Boron Monoxide [J]. Phys. Rev. 1925, 25: 259-294. (b) W. Z. Scheib. Vibrational

- Frequencies and Force Constants for Isotopic Species of the Borohydride Ion Having Tetrahedral Symmetry [J]. *Phys.* 1930, 60: 74-108. (c) T. M. Dunn, L. Hanson. Laser-induced fluorescence of the BO and BO₂ free radicals [J]. *Can. J. Phys.* 1969, 47: 1657-1659.
- [24] (a) J. A. Coxon, S. C. Foster, W. C. Bowman, C. Frank, D. L. Paul. Millimeter and submillimeter wave spectra of HNO₂ (cis), HNO₂ (trans), and HNO₃ [J]. *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 88: 431-433. (b) J. A. Coxon, S. C. Foster, S. Naxakis. Rotational Analysis of the A²Π → X²Σ⁺ visible band system of boron monoxide, BO [J]. *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 105: 465-479.
- [25] F. Melen, I. Dubois, H. Bredohl. The A-X and B-X transitions of BO [J]. *J. Phys. B*, 1985, 18: 2423-2432.
- [26] G. J. Green, J. L. Gole. Contrasting chemiluminescent metal oxide formation: In the single collision reactions of boron with O₂, NO₂, N₂O, O₃ and ClO₂ [J]. *Chem. Phys. Lett.* 1980, 69: 45-49.
- [27] J. L. Gole, B. Ohlsson, G. Green. Ultrafast energy transfer and population buildup among strongly coupled and curve crossing regions of the boron oxide A²Π and X²Σ⁺ states [J]. *Chem. Phys.* 2001, 273: 59-72.
- [28] M. K. Bullitt, R. R. Paladugu, J. DeHaven, P. Davidovits. Boron atom reactions with the epoxides: vibrational distributions in the product boron oxide (BO) (A²Π₁) state [J]. *J. Phys. Chem.* 1984, 88: 4542-4547.
- [29] D. K. Russell, M. Kroll, R. A. Beaudet. Analysis of the laser - excited fluorescence spectra of BO₂ [J]. *J. Chem. Phys.* 1977, 66: 1999-2008.
- [30] K. Kawaguchi, E. Hirota. Diode laser spectroscopy of the BO₂ radical: The ²Σ ← ²Π_{3/2} transition of the ν₂ fundamental band [J]. *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 116: 450-457.
- [31] A. G. Adam, A. J. Merer, D. M. Steunenberg. Photon echo measurements in liquids: Numerical calculations with model systems [J]. *J. Chem. Phys.* 1990, 92: 2848-2859.
- [32] B. M. Ruscic, L. A. Curtiss, J. Berkowitz. Photoelectron spectrum and structure of B₂O₂ [J]. *J. Chem. Phys.* 1984, 80: 3962-3968.
- [33] P. G. Wenthold, J. B. Kim, K. L. Jonas, W. C. Lineberger. An Experimental and

- Computational Study of the Electron Affinity of Boron Oxide [J]. J. Phys. Chem. A 1997, 101: 4472-4474.
- [34] K. P. Huber, G. Herzberg. Constants of Diatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- [35] R. D. Srivastava, O. M. Uy, M. Farber. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO [J]. Trans. Faraday. Soc. 1971, 67: 2941-2944.
- [36] G. Herzberg. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1976.
- [37] J. R. Chow, R. A. Beaudet, W. Schulz, K. Weyer, H. Walther. The photoexcitation spectrum of the $(0, 0, 0) A^2\Pi_u \leftarrow (1, 0, 0) X^2\Pi_g$ band of BO_2 [J]. Chem. Phys. 1990, 140: 307-316.
- [38] L. Andrews, T. R. Burkholder. Infrared spectra of boron atom-water molecule reaction products trapped in solid argon [J]. J. Phys. Chem. 1991, 95: 8554-8560.
- [39] T. C. Devore, J. R. Woodward, J. L. Gole. Oxidation of small boron agglomerates: formation of and chemiluminescent emission from boron oxide (BBO) [J]. J. Phys. Chem. 1988, 92: 6919-6923.
- [40] M. G. Ingraham, R. F. Porter, W. A. Chupka. Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the B - B_2O_3 System [J]. J. Chem. Phys. 1956, 25: 498-501.
- [41] D. White, P. Walsh, D. E. Mann. Infrared Emission Spectra of B_2O_3 (g) and B_2O_2 (g) [J]. J. Chem. Phys. 1958, 28: 508-509.
- [42] P. A. Botschwina PNO-CI and CEPA investigation of unstable boron-nitrogen and boron-oxygen compounds [J]. Chem. Phys. 1978, 28: 231-241.
- [43] P. Marshall, P. B. O'Connor, W. T. Chan, P. V. Kristof, Goddard J D. In Gas-Phase Metal Reactions, Fontijn, A, Ed, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [44] A. V. Nemukhin, J. Almlof, A. Heiberg. Potential curves of BO and LiO calculated with the complete active space SCF (CASSCF) method [J]. Chem. Phys. 1981, 57: 197-206.
- [45] M. R. Soto. Rate Constant Determinations for HBO + F Channels from ab Initio Reaction Path Calculations [J]. J. Phys. Chem. 1995, 99: 6540-6547.
- [46] V. Barone. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N,

- O, and F atoms [J]. Chem. Phys. Lett. 1994, 226: 392-398.
- [47] F. Mota, J. J. Novoa, A. C. Ramirez. Theoretical computation of the electronic affinity of the BO and BO₂ molecules [J]. J. Mol. Struct. (Theochem) 1988, 166: 153-158.
- [48] Y. Xiong, Z. Zhang, S. Zhou. Theoretical Calculation of the Electron Affinity of BO Molecule [J]. Yunnan Daxue Xuebao. 1993, 15: 285-290.
- [49] J. C. Rienstra, H. F. Schaefer. Revision of the experimental electron affinity of BO [J]. J. Chem. Phys. 1997, 106: 8278-8279.
- [50] B. S. Jursic, J. Mol. Gaussian, complete basis set, and density functional theory methods evaluation of the electron affinity for BO, B, and O [J]. Struct. (Theochem). 1999, 467: 1-6.
- [51] M. Lorenz, J. Agreiter, A. M. Smith, V. E. Bondybey. Electronic structure of diatomic boron nitride [J]. J. Chem. Phys. 1996, 104:3143-3146.
- [52] V. Saraswathy, J. J. Diamond, G. A. Segal. Theoretical calculation of the lowest electronic excited states of boron dioxide (BO₂) [J]. J. Phys. Chem. 1983, 87: 718-726.
- [53] M. Brommer, P. Rosmus. Fermi polyads and rovibronic spectrum of the X²Π_g state of BO [J]. J. Chem. Phys. 1993, 98: 7746-7756.
- [54] J. V. Ortiz. Electron propagator theory of BO₂ and BO₂⁻ electronic structure [J]. J. Chem. Phys. 1993, 99: 6727-6731.
- [55] M. A. Clyne, M. C. Heaven, J. Tellinghuisen. Theoretical treatment of the spontaneous predissociation of Br₂, B³Π(0_u⁺) [J]. J. Chem. Phys. 1982, 76: 5341-5349.
- [56] V. G. Zakrzewski, A. I. Boldyrev. The upper ionization potentials of F⁻, LiF₂⁻, BeF₃⁻, BO₂⁻, AlO₂⁻, and NO₃⁻ ions calculated by Green's function method [J]. J. Chem. Phys. 1990, 93: 657-660.
- [57] R. L. DeKock, M. R. Barbachyn. Electronic structure and molecular topology of boron and aluminum [J]. J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, 43: 2645-2654.
- [58] A. V. Nemukhin, F. Weinhold. Boron oxides: Ab initio studies with natural bond orbital analysis [J]. J. Chem. Phys. 1993, 98: 1329-1335.
- [59] H.-S. Wu, H. Jiao, Z.-X. Wang, and Paul. v. R. Schleyer, Monocyclic Boron

- Carbonyls: Novel Aromatic Compounds [J]. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125: 4428-4429.
- [60] S.-D. Li, C.-Q. Miao, J.-C. Guo, G.-M. Ren. Carbon Boronyls: Species with Higher Viable Possibility Than Boron Carbonyls at the Density Functional Theory [J]. J. Comp. Chem. 2005, 26: 799-802.
- [61] 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. Struc.: THEOCHEM. 2007, 821:153-159.
- [62] w.-Z. Yao, J.-C. Guo, H.-G. Lu, and 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.
- [63] C.-Q. Miao and S.-D. Li, $B_n(BO)_n^{2-}$, $CB_{n-1}(BO)_n^-$, and $C_2B_{n-2}(BO)_n$ ($n = 5-12$): Cage-like boron oxide clusters analogous to $closo-B_nH_n^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$, and $C_2B_{n-2}H_n$ [J]. Science China Chemistry, 2011, 54(5):756-761.
- [64] H.-J. Zhai, L.-M. Wang, S.-D. Li, and 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.
- [65] H.-J. Zhai, S.-D. Li, and L.-S. Wang, Boronyls as Key Structural Units in Boron Oxide Clusters: $B(BO)_2^-$ and $B(BO)_3^-$, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129: 9254-9255.
- [66] S.-D. Li, H.-J. Zhai and 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.
- [67] H.-J. Zhai, C.-Q. Miao, S.-D. Li, L.-S. Wang, On the Analogy of B-BO and B-Au Chemical Bonding in $B_{11}O^-$ and $B_{10}Au^-$ Clusters [J]. J. Phys. Chem. A 2010, 114:12155-12161.
- [68] Q. Chen, H.-J. Zhai, S.-D. Li, L.-S. Wang, Probing the structures and chemical bonding of boron-boronyl clusters using photoelectron spectroscopy and computational chemistry: $B_4(BO)_n^-$ ($n = 1-3$) [J]. J. Chem. Phys. 2012, 137, 0443071-0443077.
- [69] 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.

- [70] M. T. Nguyen, M. H. Matus, V. T. Ngan, D. J. Grant, D. A. Dixon. Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron and Boron Oxide Clusters and Their Anions [J]. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113: 4895-4909.
- [71] T. B. Tai, M. T. Nguyen and D.A. Dixon, Thermochemical Properties and Electronic Structure of Boron Oxides B_nO_m ($n=5-10, m=1-2$) and Their Anions [J]. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114: 2893-2912.
- [72] H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, Oxoboryl Complexes: Boron–Oxygen Triple Bonds Stabilized in the Coordination Sphere of Platinum [J]. *Science* 2010, 328: 345-347.
- [73] G.-M. Ren, S.-D. Li, C.-Q. Miao. Sandwich-Type Transition Metal Complexes $[(CBO)_n]_2M$ with Carbon Boronyl Ligands $(CBO)_n$ ($n=4-6$) [J]. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 2006, 770: 193-197.
- [74] D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, J. Li, H.-J. Zhai and 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.
- [75] C.-Q. Miao, H.-G. Lu, S.-D. Li, Covalent Bonding in $Au(BO)_2^-$ and $Au(BS)_2^-$ [J]. *J Clust Sci*, 2013, 24:233-241.
- [76] X.-L. Gong, Q.-S. Li, Y.M. Xie, R. B. King, and H. F. Schaefer III, Boronyl Ligand as a Member of the Isoelectronic Series BO^- - CO - NO^+ : Viable Cobalt Carbonyl Boronyl Derivatives [J]? *Inorg. Chem.* 2010, 49:10820–10832.
- [77] Y. Chang, Q.-S. Li, Y.M Xie, and R. B. King, Prospects for Three-Electron Donor Boronyl (BO) Ligands and Dioxodiborene (B_2O_2) Ligands as Bridging Groups in Binuclear Iron Carbonyl Derivatives [J]. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 8904–8915.
- [78] Y. Chang, Q.-S. Li, Y.M. Xie, and R. B. King, Major Differences between the Binuclear Manganese Boronyl Carbonyl $Mn_2(BO)_2(CO)_9$ and Its Isoelectronic Chromium Carbonyl Analogue $Cr_2(CO)_{11}$ [J]. *J. Phys. Chem. A* 2013, 117 (10): 2260–2268.
- [79] B. C. Brodie. Note on the Synthesis of Marsh-Gas and Formic Acid, and on the Electric Decomposition of Carbonic Oxide [J]. *Proceedings of the Royal Society (London)*. 1873, 21 (139-147): 245-247.
- [80] J. Liebig, F. Wöhler. Ueber die Zusammensetzung der Honigsteinsäure [J].

- Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie. 1830, 94 (2): 161-164.
- [81] H. Meyer, K. Steiner. Über ein neues Kohlenoxyd $C_{12}O_9$. 1913, 46 (1): 813-815.
- [82] P. W. Fowler and M. Lillington. Mellitic Trianhydride, $C_{12}O_9$: The Aromatic Oxide of Carbon [J]. J. Chem. Inf. Model. 2007, 47 (3): 905-908.
- [83] W. B. DeMore, C. W. Jacobsen. Formation of carbon trioxide in the photolysis of ozone in liquid carbon dioxide [J]. J. Phys. Chem. 1969, 73 (9): 2935-2938.
- [84] L. Y. Yeung, M. Okumura, J. T. Paci, G. C. Schatz, J.M. Zhang and T. K. Minton, Hyperthermal O-Atom Exchange Reaction $O_2 + CO_2$ through a CO_4 Intermediate [J]. J. Am. Chem. Soc. 2009,131(39): 13940–13942.
- [85] C. S. Jamieson, A. M. Mebel, R. I. Kaiser. Novel detection of the C_{2v} isomer of carbon tetraoxide (CO_4) [J]. Chem. Phys. Lett. 2007, 440 (1-3): 105-109.
- [86]H. F. Cordes, H. P. Richter, C. A. Heller(1969), Mass spectrometric evidence for the existence of 1,2-dioxetanedione (carbon dioxide dimer). Chemiluminescent intermediate [J]. J. Am. Chem. Soc. 1969, 91 (25), 7209-7211.
- [87] P. R.Hammond. 1,4-Benzoquinone Tetracarboxylic Acid Dianhydride, $C_{10}O_8$: A Strong Acceptor [J]. Science. 1963, 142 (3591): 502.
- [88] Sauer. Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion, VI. Kinetischer Nachweis des Moleküls C_6O_6 (Dianhydrid der Äthylentetracarbonsäure) [J]. Chem. Ber. 1967, 100 (1): 306-314.
- [89] H. S. Verter, R. Dominic. A new carbon oxide: synthesis of hexahydroxybenzene tris oxalate [J]. Tetrahedron. 1967, 23 (10): 8984-898.
- [90] L. S. Wang, J. E. Reutt, Y. T. Lee, and D. A. Shirley. High Resolution UV Photoelectron Spectroscopy of CO_2^+ , COS^+ , and CS_2^+ Using Supersonic Molecular Beams [J]. J. Electron. Spectrosc. 1988,47:167-186.
- [91] P. Skurski, J. Simons, X.-B. Wang, and L.-S. Wang. Experimental and Theoretical Investigations of the Stability of Two Small Gaseous Dicarboxylate Dianions: Acetylene Dicarboxylate and Succinate [J]. J. Am. Chem. Soc. 2000,122(18):4499-4507.
- [92] X.-B. Wang, X. Yang, J. B. Nicholas, and L.-S. Wang, Photodetachment of Hydrated Oxalate Dianions in the Gas Phase, $C_2O_4^{2-}(H_2O)_n$ ($n = 3-40$) – From Solvated Clusters to Nano Droplet [J]. J. Chem. Phys. 2003,119:3631-3640.

- [93] X.-B. Wang, H. K. Woo, B. Kiran, and L.-S. Wang. Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Fullerene Oxides: $C_{60}O_x^-$ ($x = 1-3$) [J]. J. Phys. Chem. A 2005,109:11089-11092.
- [94] X.-B. Wang, K. Matheis, I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, J. Yang, M. M. Kappes, and L.-S. Wang, High Resolution and Low-Temperature Photoelectron Spectroscopy of an Oxygen-Linked Fullerene Dimer Dianion: $C_{120}O^{2-}$ [J]. J. Chem. Phys. 2008,128:114307-1-6.
- [95] R. West, H.-Y Niu, D. L. Powell, M. V. Evans, Symmetrical Resonance Stabilized Anions $C_nO_n^-$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82:6204-6205.
- [96] I. Mitsuo., and R. West, New Aromatic Anions. IV. Vibrational Spectra and Force Constants for $C_4O_4^{2-}$ and $C_5O_5^{2-}$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85 (17): 2580-2584.
- [97] N. C. Baenziger, J. J. Hegenbarth, Crystal Structure of Diammonium Croconate and Molecular Orbital Calculations on the Croconate Ion [J]. J. Am. Chem. Soc. 1964,86:3250-3257.
- [98] R. West, D. Eggerding, J. Perkins, D. Handy, E. C. Tuazon, New aromatic anions. 11. Vibrational spectra and force constants for deltatate ion, $C_3O_3^{2-}$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101:1710-1714.
- [99] R. West, D. L. Powell, New Aromatic Anions. III. Molecular Orbital Calculations on Oxygenated Anions [J]. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85:2577-2579.
- [100] R. West, H.-Y. Niu, Symmetrical Resonance Stabilized Anions, $C_nO_n^{m-}$. II. $K_4C_6O_6$ and Evidence for $C_6O_6^{3-}$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 1962,84:1324-1325.
- [101] J. J. Kaufman, LCAO-MO-SCF Calculations of CO Systems [J]. J. Phys. Chem. 1964,68(9):2648-2651.
- [102] A. A. Korkin, A. Balkova, R. J. Bartlett, R. J. Boyd, and Paul. V. R. Schleyer, The 28-Electron Tetraatomic Molecules: N_4 , CN_2O , BFN_2 , C_2O_2 , B_2F_2 , $CBFO$, C_2FN , and BNO_2 . Challenges for Computational and Experimental Chemistry [J]. J. Phys. Chem. 1996, 100:5702-5714.
- [103] D. Schröder; C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie. Ethylenedione: An Intrinsically Short-Lived Molecule [J]. Chem.-Eur. J. 1998, 4 (12): 2550-2557.

- [104] D. Talbi, and G. S. Chandler, Extensive ab Initio Study of the C_2O_2 , C_2S_2 , and C_2OS Systems: Stabilities and Singlet-Triplet Energy Gaps [J]. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104:5872-5881.
- [105] D. S. Y. Hsu and M. C. Lin, Dynamics of the Reaction of Oxygen Atoms with Carbon Suboxide [J]. *J. Chem. Phys.* 1978,68:4347-451.
- [106] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, and K.-H. Pfeiffer, On the Stability of the Tetramers of Carbon Monoxide, Hydrogen Isocyanide, and Vinylidene. A Molecular Orbital Theoretical Rationalization [J]. *J. Org. Chem.* 1995,60: 5878-5883.
- [107] S. Evangelisti, Ab initio study of C_4O_4 in T_d symmetry [J]. *Chem. Phys. Lett.* 1996,259:261-264.
- [108] 周立新,黄尊行,田安民,章永凡,李俊筏, $C_4O_4^m$ ($m=0,1,2,3,4$) 的从头算. *化学学报* [J].1999,57:40-46.
- [109] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, B. Kiran, and H. Jiao, Are Oxocarbon Dianions Aromatic [J]? *J. Org. Chem.* 2000, 65 (2): 426-431.
- [110] H. Jiao, G. Frapper, J.-F. Halet, and J.-Y. Saillard, Stability of Tetraoxocyclobutane Revised: Perturbation Theory and Density Functional Scheme. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105:5945-5947.
- [111] H. Jiao and H.-S. Wu, Are Neutral Oxocarbons Stable [J]? *J. Org. Chem.* 2003, 68: 1475-1479.
- [112] H. Sabzyan, M. R. Noorbala, Ab initio and DFT study of carbon monoxide cyclic oligomers, $(CO)_2$ to $(CO)_6$. *J. Mole. Struct. (Theochem)* 2003,626:143–158.
- [113] X. Zhou, D. A. Hrovat, R. Gleiter, W. T. Borden, “Reinvestigation of the Ordering of the Low-Lying Electronic States of Cyclobutanetetraone with CASPT2, CCSD(T), G3B3, ccCA and CB3-QB3 Calculations” [J]. *Mol. Phys.* 2009, 107:863-870.
- [114] X. Zhou, D. A. Hrovat, and W. T. Borden, Calculations of the Relative Energies of the $^2B_{1g}$ and $^2A_{2u}$ States of Cyclobutanetetraone Radical Cation and Radical Anion Provide Further Evidence of a $^3B_{2u}$ Ground State for the Neutral Molecule: A Proposed Experimental Test of the Prediction of a Triplet Ground State for $(CO)_4$ [J]. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114:1304–1308.
- [115] D. Schröder, H. Schwarz, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, Mass

- spectrometric studies of the oxocarbons C_nO_n ($n=3-6$) [J]. Int. J. Mass Spectrom. 1999,188:17-25.
- [116] R. B. Wyrwas and C. C. Jarrold, Production of $C_6O_6^-$ from Oligomerization of CO on Molybdenum Anions [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128:13688-13689.
- [117] R. B. Wyrwas and E. M. Robertson, C. C. Jarrold, Reactions between CO and small molybdenum suboxide cluster anions [J] J. Chem. Phys. 2007, 126: 2143 09.
- [118] X.-G. Bao, X. Zhou, C. F. Lovitt, A.Venkatraman, D. A. Hrovat, R.Gleiter, R. Hoffmann and W. T.Borden, Molecular Orbitals of the Oxocarbons $(CO)_n$, $n = 2-6$. Why Does $(CO)_4$ Have a Triplet Ground State [J]? J. Am. Chem. Soc. 2012,134:10259-10270.
- [119] W. Heitler and F. London, Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik[J]. Z. Phys. 1927,44:455-472 .
- [120] (a) R. F. Flurry Quantum Chemistry-An introduction. Prentice-Hall, Inc. London, 1983. (b) C. J. Barden, H. F. III. Schaefer Quantum Chemistry in the 21st century [J]. Pure and Applied Chemistry 2000, 72: 1405-1423.
- [121] (a) P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Phys Rev B, 1964, 136: 864-867. (b) W. Kohn, L. J.Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. Phys. Rev. A 1965, 140: 1133-1136.
- [122] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., Gaussian 03,Revision B.03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [123] A. N. Alexandrova, A.I. Boldyrev. Search for the $Li_n^{0/+1/-1}$ ($n = 5-7$) 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. Comput. 2005, 1: 566-580.
- [124] (a)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. (b) 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). 9251-9258; (c) D. Y. Zubarev and A. I. Boldyrev, Deciphering Chemical Bonding in Golden Cages[J].

- J. Phys. Chem. A. 2009, 113:866-868.
- [125] H. G. Lu In GXYZ Ver 1.0, A Random Cartesian Coordinates Generating Program; Shanxi University: Taiyuan, 2008.(GXYZ)
- [126] B. B. Averkiev, Geometry and electronic structure of doped clusters via the Coalescence Kick Method. Ph.D. Dissertation, Utah State University, Logan, Utah, 2009.(CK)
- [127] J. P. Foster and F. Weinhold. Natural hybrid orbitals [J]. J. Am. Chem. Soc. 1980,102:7211-7221.
- [128] F. Weinhold, J. E. Carpenter. The Structure of Small Molecules and Ions Plenum, 1988.
- [129] (a) W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin, New York, 1963; (b) W. N. Lipscomb. Science 1977, 196: 1047.
- [130] H. C. Longuet-Higgins, J. Chim. Phys. 1949, 46: 268.
- [131] M. Krempp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyang, Gas-Phase Ion Chemistry of Boron Hydride Anions [J]. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116:3629-3630.
- [132] (a) W. Ramsay, H. S. Hatfield, Proc. Chem. Soc. 1901, 17, 152; (b) M. W. Travers, R. C. Ray, Proc. R. Soc. London Ser. A 1912, 87:163.
- [133](a) 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. (b) T. B. Tai, M. T. Nguyen [J]. Chem. Phys. Lett. 2009, 483:35.
- [134]K. P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [135](a) M. L. Drummond, V. Meunier, B. G. Sumpter, Structure and stability of small boron and boron oxides clusters [J]. J. Phys. Chem. A 2007,111:6539-6551; (b) T. B. Tai, M. T. Nguyen, Structure and electron delocalization of the boron oxide cluster $B_3(BO)_3$ and its anion and dianion [J]. Chem. Phys. Lett. 2009, 483 :35-42; (c) T. B. Tai, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, Thermochemical properties and electronic structure of boron oxides B_nO_m ($n= 5-10$, $m= 1-20$ and their anions [J]. J. Phys. Chem. A 2010, 114:2893-2912.
- [136] L. S. Wang, H. S. Cheng, J. Fan, Photoelectron Spectroscopy of Size-Selected Transition Metal Clusters: Fe_n^- , $n = 3-24$ [J]. J. Chem. Phys. 1995, 102:9480-

- 9493.
- [137] (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.
- [138] 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.
- [139] 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.
- [140] (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.
- [141] (a) H. Bock, L. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, Methylboron Oxide, $\text{H}_3\text{C-B}\equiv\text{O}$ [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28:88-90.; (b) M. Zhou, L. Jiang, Q. Xu, "C-C double and triple bond formation from reactions of boron atoms with CO. Experimental and theoretical characterization of OBCCO and OBCCBO molecules in solid argon [J]. Chem. Eur. J. 2004, 10: 5817-5822.
- [142] R. D. Harcourt. Some aspects of the valence bond theory for 6-electron 4-center (or 4-center 2-electron) bonding [J]. J. Phys. Chem. 1991,95:6916-6918.
- [143] M. McKee, M. Biihl, O.P. Charkin, and P. v. R. Schleyer, Theoretical Investigation of Four-Center Two-Electron Bonding Involving Boron Derivatives [J]. Inorg. Chem. 1993,32:4549-4554.
- [144] D. Forster, S. Scheins, P. Luger, D. Lentz and W. Preetz, Electron Density and

- Bonding at Borates: An Experimental Study of Tetrabutylammonium Heptahydrohexaborate $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{B}_6\text{H}_7]$ [J]. Eur. J. Inorg.Chem. 2007:3169-3172.
- [145] H. Jacobsen. Hypovalency—a kinetic-energy density description of a 4c–2e bond [J]. Dalton. Trans. 2009,4252-4258.
- [146] K. Hofmann, M. H. Prosenc and B. R. Albert [J]. Chem. Commun. A new 4c–2e bond in B_6H_7^- [J].2007,3097-3099.
- [147] M. M. Balakrishnarajan and R. Hoffmann , Electron-Deficient Bonding in Rhomboid Rings [J]. J. Am. Chem. Soc. 2004,126:13119-13131.
- [148] T. R. Galeev, Q. Chen, J. C. Guo, H. Bai, C.Q. Miao, H.G. Lu,A. P. Sergeeva, S. D. Li and A. I. Boldyrev. Deciphering the mystery of hexagon holes in an all-boron grapheme α -sheet [J]. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011,13: 11575-11578.
- [149] N. Zint, A. Dreuw, and L. S. Cederbaum. Gas-Phase Stability of Derivatives of the closo-Hexaborate Dianion $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ [J]. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124:4910-4917.
- [150] J. P. Perdew, J. A. S.Chevary, H.Vosko, K. A.Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys. Rev.B 1992,46:6671-6687.
- [151] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr [J].Chem. Phys. Lett. 1989,157:200-206.
- [152] (a)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. (b) 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.(c) P. R. Schleyer, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): A Simple and Efficient Aromaticity Probe [J]. J. Am.Chem. Soc. 1996. 118, 6317-6318.

- [153] J. V. Ortiz, Toward an Exact One-Electron Picture of Chemical Bonding [J]. Adv. Quantum. Chem. 1999,35:33-52.
- [154] CYLview “CYLview,1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009 (<http://www.cylview.org>)”.
- [155] Varetto, U. Molekel, version 5.4.0.8; Swiss National Supercomputing Centre: Manno, Switzerland, 2009.
- [156] H.Staudinger, E.Anthes, Oxalylchlorid. V.: Über Oxalylbromid und Versuche zur Darstellung von Di-Kohlenoxyd [J]. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1913, 46: 1426-1437.
- [157] J. J.Bloomfield, J. R. S. Irelan, A. P. Marchand, 1,2-Cyclobutanediones I. The synthesis and reactions of tricyclo[4.4.2.0^{1,6}]-Dodeca-3,8-diene-11,12-dione. [4.4.2]propella-3,8-diene-11,12- dione [J].Tetrahedron Lett. 1968, 5647-5650.
- [158] D. M.Birney, J. A. Berson, Norborna-2,5-dien-7-one: a covalent benzene-carbon monoxide adduct. A new point on the cycloreversion structure-reactivity correlation curve [J].J. Am. Chem. Soc. 1985, 107: 4553-4554.
- [159] D. M. Birney, J. A. Berson, Synthesis of the covalent benzene-carbon monoxide cycloadduct, norborna-2,5-dien-7-one: Correlation of kinetic and thermodynamic stabilities in cycloreversion reactions [J].Tetrahedron 1986, 42:1561-1570.
- [160] J. A.Berson, D. M.Birney, W. P.Dailey, J. F.Liebman, In Molecular Structure and Energetics; Liebman, J. F., Greenberg, A., Eds.;VCH Publishers: New York, 1988; Vol. 6.
- [161] H. Chen, J. L. Holmes, The generation of OC₂O⁺ and OC₂O and a study of ionized OC₃O and C₂O by tandem mass spectrometry [J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 1994,133:111-120.
- [162] D. Schroöder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, D. Suresh, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, Ethylenedione: An Intrinsically Short-Lived Molecule [J].Chem. Eur. J. 1998, 4: 2550-2557.
- [163] M. S. B.Manson, F. H.Field, J.Franklin, High - Pressure Mass Spectrometric Study of Reactions of Rare Gases with N₂ and CO [J]. J. Chem. Phys. 1962,37: 1790-1800.

- [164] L. B.Knight, J.Steadman, K. P.Miller, D. E.Bourman, E. R.Davidson, D. Feller, ESR and ab initio theoretical studies of the cation radicals $^{12}\text{C}_2, ^{16}\text{O}^+_2$, $^{12,13}\text{C}_2, ^{16}\text{O}^+_2$, $^{13}\text{C}_2, ^{16}\text{O}^+_2$, $^{12}\text{C}_2, ^{16,17}\text{O}^+_2$, $^{12}\text{C}_2, ^{17}\text{O}^+_2$, and $^{12,13}\text{C}_2, ^{16,17}\text{O}^+_2$ isolated in neon matrices at 4 K. The use of matrix isolation for trapping ion-neutral reaction products [J]. J. Chem. Phys. 1984, 80:4593-4605.
- [165] M. Andelheim, Existence of the Oxalyl Dication $[\text{C}_2\text{O}_2]^{2+}$ [J]. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1969, 8:516-517.
- [166] L.Marchese, S. Coluccia, G. Marta, E. Giamello,A. Zecchina. Novel dimeric species produced by CO interaction with surface F-type centres on Mg-doped MgO: an IR study [J].Mater. Chem. Phys. 1991, 29:437-445.
- [167] R. C.Haddon, D.Poppinger, L.Radom, An ab Initio Molecular Orbital Study of Ethylenedione($\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$) [J]. J. Am. Chem. Soc. 1975,97:1645-1649.
- [168] (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.
- [169] X. B.Wang, L. S.Wang, Development of a Low-Temperature Photoelectron Spectroscopy Instrument Using an Electrospray Ion Source and a Cryogenically Controlled Ion Trap [J]. Rev. Sci. Instrum. 2008, 79: 073108-8.
- [170] X.G. Bao, D. A Hrovat, W. T. Borden, and X.-B. Wang , Negative Ion Photoelectron Spectroscopy Confirms the Prediction that $(\text{CO})_5$ and $(\text{CO})_6$ Each Has a Singlet Ground State [J].J. Am. Chem. Soc. 135(11):4291-4298.
- [171] T.J. Kealy, P.L. Pauson. A New Type of Organo-Iron Compound [J]. Nature 1951,168:1039-1040.
- [172] S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, Dicyclopentadienyliron [J]. J. Chem. Soc. 1952,114:632-635.
- [173] E. O. Fischer and W. Z. Hafner, , "Di-cyclopentadienyl-chrom" (in German) [J]. Z. Naturforsch. B. 1953,8:444-445.
- [174] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, Structural, stereochemical, and electronic features of arene-metal complexes [J]. Chem. Rev. 1982,82:499-525.

- [175] R.B. King, *Organometallic Syntheses*. 1: Transition-Metal Compounds; Academic Press: New York. 1965.
- [176] B.R. Sohnlein , D.S. Yang, Pulsed-field ionization electron spectroscopy of group 6 metal (Cr, Mo, and W) bis(benzene) sandwich complexes [J]. *J. Chem. Phys.* 2006,124:134305-1.
- [177] A. F. Neto, A. C. Pelegrino, V. A. Darin, Ferrocene: 50 Years of Transition Metal Organometallic Chemistry-From Organic and Inorganic to Supramolecular Chemistry [J]. *Trends Organomet. Chem.* 2002,4:147–169.
- [178] S.D. Li, J.C. Guo, C.Q. Miao, G.M. Ren, $[(\mu^6\text{-B}_6\text{X})_2\text{M}]$ ($\text{X}=\text{C}, \text{N}$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$): A New Class of Transition-Metal Sandwich-Type Complexes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005,44:2158-2161.
- [179] S.D. Li, C.Q. Miao, G.M. Ren, J.C. Guo, Triple-Decker Transition-Metal Complexes $(\text{C}_n\text{H}_n)\text{M}(\text{B}_6\text{C})\text{M}(\text{C}_n\text{H}_n)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Mn}, \text{Re}$; $n = 5, 6$) Containing Planar Hexacoordinate Carbon Atoms [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2567–2571.
- [180] S.D. Li, C.Q. Miao, J.C. Guo, Tetradeccker Transition Metal Complexes Containing Double Planar Hexacoordinate Carbons and Double Planar Heptacoordinate Borons [J]. *J. Phys. Chem. A* 2007,111:12069-12071.
- [181] E. Urnezius, W.W. Brennessel, C.J. Cramer, J.E. Ellis, P.v.R. Schleyer, A carbon-free sandwich complex $[(\text{P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$ [J]. *Science* 2002,295:832-834.
- [182] R. Salcedo, Fullerenocene [J]. *Polyhedron* 2009,28: 431-436.
- [183] K. Lee, H. Song, B. Kim, J. T. Park, S. Park, and M.-G. Cho, The First Fullerene-Metal Sandwich Complex: An Unusually Strong Electronic Communication between Two C_{60} Cages. *J. Am. Chem. Soc.* 2002,124:2872-2873.
- [184] X. Zhang, J. Wang*, X. Zeng, Structural, electronic, and magnetic properties of $\text{V}_n(\text{C}_{60})_m$ complexes [J]. *J. Phys. Chem. A* 2009,113:5406-5413.
- [185] C.H. Wang, L.F. Xu, X.-L. Fan, J.-T. Wang, Structural stability and electronic property of sandwich clusters $(\text{C}_m\text{H}_m)\text{Mn}(\text{C}_n\text{H}_n)$ ($m, n = 5, 6$) following an 18-electron principle [J]. *Phys. Lett. A* 2011,375:562–567.
- [186] S.-D. Li, J.-C. Guo, Planar Tetracoordinate Carbon Atoms in M_4C Square

- Sheets (M = Ni, Pd, and Pt) Sandwiched between the Large π -Coordinating Ligands $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ and $[\text{C}_9\text{H}_9]^-$ [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010,5156–5160.
- [187] P. Jin, F. Li, and Z. Chen, Theoretical Design of Novel Trinuclear Sandwich Complexes with Central M_3 Triangles (M = Ni, Pd, Pt) [J]. *J. Phys. Chem. A* 2011,115:2402–2408.
- [188] T. N. Gribanova, R. M. Minyaev and V. I. Minkin, Multi-decker tricarbonyl-bridged sandwich complexes of transition metals: structure, stability and electron-counting rules [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012,14:14803-14809.
- [189] K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, Stern–Gerlach Experiments of One-Dimensional Metal–Benzene Sandwich Clusters: $\text{M}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ (M = Al, Sc, Ti, and V) [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007,129:8473-8480.
- [190] G. Zhang, R. Zhou, Y. Gao and X. C. Zeng, Silicon-Containing Multidecker Organometallic Complexes and Nanowires: A Density Functional Theory Study [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012,3:151–156.
- [191] A. J. Fatiadi and W. F. Sager [J]. *Organic Syntheses*, 1973,5: 595.
- [192] A.M. Richter, V. Engels, N. Beye, E. Panghanel, *Organische Elektronenleiter und Vorstufen; Znr Darstellung von Hexa-natrium-benzenhexathiulat aus Hexakis-benzylthio-benzen* [J]. *Z.Chem.* 1989, 29:444-445.
- [193] C. C.Wang, C. T.Kuo, P.T.Chou, G. H. Lee, The First Rhodizonate Metal Complex with A Novel 2D Chair-like M_6 Metal Organic Framework: $[\text{M}(\text{C}_6\text{O}_6)(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})] n\text{H}_2\text{O}$ (M = Cd (1), n = 1; M = Mn (2), n = 2; bpym = 2,2'-bipyrimidine) and Associated Luminescence Properties [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004,4:4507-4510.
- [194] H. K. Yip , A. Schier , J. Riede and H. Schmidbaur, Benzenehexathiol as a template rim for a golden wheel: synthesis and structure of $[\{\text{CSAu}(\text{PPh}_3)\}_6]$ [J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, 2333-2334.
- [195] Z. Chen, L. R. Sutton, D. Moran, A. Hirsch, W. Thiel, and P. v. R. Schleyer, A Theoretical and Structural Investigation of Thiocarbon Anions [J]. *J. Org. Chem.* 2003,68:8808-8814.

- [196] H. Chen, M. Armand, M. Courty, M. Jiang, C. P. Grey, F. Dolhem, J.-M. Tarascon, and P. Poizot, Lithium Salt of Tetrahydroxybenzoquinone: Toward the Development of a Sustainable Li-Ion Battery [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2009,131: 8984-8988.
- [197] E. Asato, A. Kyan, T. Madanbashi, T. Tamura, M. Tadokoro and M. Mizuno, The first example of metallocene-like coordination mode of THBQ⁴⁻: A mixed-valence heptanuclear palladium complex [Pd₇(THBQ)₂(tben)₆](PF₆)₄ [J]. *Chem. Commun.* 2010,46:1227–1228.
- [198] M. Wu, J. D. Burton, E. Y. Tsybal, X. C. Zeng, and P. Jena, Multiferroic Materials Based on Organic Transition-Metal Molecular Nanowires [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2012,134:14423–14429.
- [199] 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.

攻读博士学位期间取得的研究成果

1. **JIN-CHANG GUO**, GAO-LEI HOU, SI-DIAN LI, XUE-BIN WANG, Probing the Low-Lying Electronic States of Cyclobutanetetraone (C_4O_4) and Its Radical Anion: A Low-Temperature Anion Photoelectron Spectroscopic Approach, **J. Phys. Chem. Lett.** 2012, 3: 304-308.
2. **JIN-CHANG GUO**, HAI-GANG LU, SI-DIAN LI, First-principles investigations on $C_5O_5^{-/0}$ and $C_6O_6^{-/0}$ oxocarbons. **Comput. Theor. Chem.** 2013,1007:9-14.
3. **JIN-CHANG GUO**, HAI-GANG LU, SI-DIAN LI, $M(C_6X_6Li_6)_2$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=O, S$): Transition-Metal Sandwich Complexes with π -Aromatic $C_6X_6Li_6$ Ligands, **Comput. Theor. Chem.** 2013,1018: 95-101.
4. **JIN-CHANG GUO**, HAI-GANG LU, HUA-JIN ZHAI, SI-DIAN LI, Face-Capping μ^3 -BO in $B_6(BO)_7^-$: Boron Oxide Analogue of $B_6H_7^-$ with Rhombic 4c-2e Bonds, **J. Phys. Chem. A**, 2013,117: 11587-11591.
5. **JIN-CHANG GUO**, SI-DIAN LI, Planar Tetracoordinate Carbon Atoms in M_4C Square Sheets ($M = Ni, Pd, \text{ and } Pt$) Sandwiched between the Large π -Coordinating Ligands $[C_8H_8]^{2-}$ and $[C_9H_9]^-$, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2010, 5156–5160.
6. HUA-JIN ZHAI, **JIN-CHANG GUO**, SI-DIAN LI, LAI-SHENG WANG, Bridging η^2 -BO in $B_2(BO)_3^-$ and $B_3(BO)_3^-$ Clusters: Boronyl Analogs of Boranes, **ChemPhysChem** 2011, 12: 2549 – 2553.

致 谢

本论文是在导师李思殿教授的悉心指导下完成的，每一步工作，每一丝进展，每一个结果都凝结了李老师的智慧和辛劳。在读博期间，李老师不仅倾心教我如何做学问，更以身垂范教我如何做人。李老师渊博精深的专业知识、活跃灵动的创新思想、实事求是的治学态度、正直无私的高尚品德以及宽容豁达的学者风范都潜移默化地影响了我，并将使我受益终生。值此论文完成之际，谨向尊敬的李老师致以最诚挚的谢意！衷心地祝愿老师万事如意，永远健康快乐！

特别感谢分子科学研究所的吕海港老师！本论文结果计算、分析及撰写过程中诸多问题的解决都和吕老师的卓越智慧及详细指导密不可分，正是吕老师热情而无私的帮助才使我得以顺利完成博士论文。

感谢分子科学研究所的王越奎教授、翟华金教授、范英芳教授、吴艳波教授、焦勇副教授、穆跃文老师在量化知识及软件应用方面给予的帮助和支持！感谢张立伟教授、杨斌盛教授、朱苗力教授、韩高义教授等对我博士研究工作的帮助和支持。感谢分子所的所有老师！

感谢陈强、白慧、田文娟等师弟师妹在文献调研、数据分析等诸多方面给予我的帮助！

本论文工作大多在忻州师范学院材料科学研究所完成，得到任光明、苗常青等老师的大力支持和无私帮助，在此向各位表示感谢。读博期间，得到到忻州师范学院许多领导和同事的理解、关心和支持，在此表示感谢！

感谢家人特别是妻子对我无私的关爱、付出和包容，他们一直是我坚强的后盾，是他们给了我快乐、勇气和力量，始终激励我不断前行！

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！

最后，向在百忙中认真审阅我论文及参加论文答辩的老师和同学们致以崇高的敬意和衷心的感谢！

郭谨昌

2013 年 11 月

个人简况及联系方式

个人简况:

姓名: 郭谨昌 性别: 男 出生年月: 1978.04 籍贯: 山西省介休市

个人简历:

2010 年~2013 年 山西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

2002 年~2010 年 忻州师范学院 化学系 教师

2005 年~2008 年 山西大学分子科学研究所 无机化学专业, 攻读硕士学位,
师从李思殿教授

1998 年~2002 年 山西大学 化学化工学院 化学教育专业 学习

工作去向: 忻州师范学院

联系方式: 13610603619

电话: 0351-7010699

电子邮箱: guojinchang01@163.com