

硼笼烯和硼笼烷的量子化学计算

李前树 李 松 唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

关键词 高硼笼烷、高硼笼烯、MNDO 量子计算

碳笼烯 C_{60} 的发现, 在国际上掀起了碳笼烯的多方面研究热潮^[1,3], 人们不仅去探索合成新的碳笼烯, 并且试图合成其它元素的类似物, 其中, 对硼元素的类似物也进行过讨论^[3-6]. 本文报道我们曾推测过的一系列高对称性的高硼笼烷和笼烯的量子化学计算结果, 为相应的合成探索提供依据.

1 计算方法及几何

利用 MNDO 通用程序, 在长春光机学院 Vax-8600 计算机上, 对高对称性高硼笼烯 B_n^{2-} 和硼笼烷 $B_nH_n^{2-}$ 进行了几何构型优化, 然后在此基础上进行定点自洽场计算. 其中对 Oh 对称性, 计算了 $n=6, 14, 18$ 和 38 , 对 I_h 对称性计算了 $n=12, 32$ 和 42 . 在 Oh 对称性下, $n=6$ 的骨架为正八面体, 只优化一个 4—4 边长 (其中的二个 4, 分别表示该边两个端点硼原子与相邻的其它硼原子的联结数, 下同), $n=14$ 的骨架为正方体上戴一个帽. 优化正方体 (6—6) 边长和 (4—6) 帽边长两个参数. …… 依此类推, 参阅文献 [4,6].

2 计算结果

2.1 平衡几何

在优化几何计算中, 笼烯 $n=32(I_h)$ 和 $38(Oh)$ 没有收敛. 优化出的诸 B_n^{2-} 的边长, 一般分成二组, 4—6 和 5—6 边长较短, 而 6—6 边长较长, 可见平衡几何的边长随边端点原子的联结数增多而变长. 而对笼烷的边长, 对应于笼烯的短键者仍为短键, 并且长度变化不大, 但笼烯 6—6 边加氢后变长较大 (1.861Å 对 2.026Å). 显示了硼笼烯的成键情况与碳笼烯有较大的差别, 实际上这是由于碳笼和硼笼的骨架, 分别是双中心和三中心键 (包括个别四中心键) 所致. 此外笼烯的 4—4 和 5—5 边加氢后边长略变大, 而 4—6 和 5—6 边加氢后则略有缩短. 这是因为含前者的分子 ($n=6$ 和 12) 中, 分别只有一种边长, 加氢的结果使原子内的电子云密度均等下降. 而在含后者的分子中, 加氢使 6—6 边间的电子密度大大下降, 使 4—5 边内的电子密度相对增强所致. 至于 B—H 键长, 与标准键长相近, 约为 1.18Å 左右. 这些边长的平均值, 示于表 1 中.

2.2 体系的稳定性

对计算出的 B_n^{2-} 或 $B_nH_n^{2-}$ 中每个单元 (B 或 BH) 的结合能 $\epsilon = (E - \sum_A E_A)/n$, 其中 E 和 E_A

表1 优化出的硼笼烯和硼笼烷的平均键长(Å)

	$B_nH_n^{2-}$	B_n^{2-}
4—4	1.733	1.725
4—6	1.769	1.787
5—5	1.817	1.791
5—6	1.701	1.802
6—6	2.026	1.861

分别为分子和相应单元的能量,从表2可见, B_n^{2-} 的 ε 值是单调下降的,因此随着 n 的增大,体系将越来越稳定. 而从 $B_nH_n^{2-}$ 的 ε 值知,计算出的最稳定化合物,确是实验上已知的最稳定化合物 $n=12(Ih)$, 接近于它的是 $n=18(Oh)$, 42 (Ih), 更高的与已合成出的 $n=6$ 的 ε 值相近的是 $n=14(Oh)$ 和 32(Ih), 只有 $n=38$ 的稳定性较差.

从计算出的平均分子单元生成热 $h = \varepsilon - 1/n \sum_A \Delta H_f(A)$, 其中 $\Delta H_f(A)$ 是分子中 A 原子的实验生成热(表2), 可知, B_n^{2-} 的 h 都为较大的正值, 并随 n 的增大而单调下降, 因此在合成 B_n^{2-} 时, 需从外界得到能量, 但随 n 的增大有减少的趋势. 而对 $B_nH_n^{2-}$, $n=12, 14, 18, 42$ 的 ε 值都为负值, 特别是 $n=14$ 时将放出较多的热量 (-134.04×4.1840 kJ/mol), 但 $n=38$ 的生成热却为较大的正值. 这表明在 $n < 42$ 时, 从生成热看, 生成笼烷将比笼烯似乎更有利.

表2 $B_nH_n^{2-}$ 和 B_n^{2-} 的稳定性指标

		6	12	14	18	32	38	42
ε (eV)	$B_nH_n^{2-}$	-7.91	-8.64	-7.71	-8.31	-8.01	-6.21	-8.17
	B_n^{2-}	-3.91	-4.31	-4.53	-4.66			-4.82
h (eV)	$B_nH_n^{2-}$	0.24	-0.49	-0.41	-0.16	0.18	0.61	-0.02
	B_n^{2-}	1.98	1.59	1.35	1.23			1.08
IP (eV)	$B_nH_n^{2-}$	-0.613	2.592	0.314	3.011	1.619	-0.086	4.987
	B_n^{2-}	-1.409	-1.609	0.776	-0.084			1.139
ΔE (eV)	$B_nH_n^{2-}$	11.647	11.277	4.883	9.363	3.443	3.157	3.947
	B_n^{2-}	8.47	4.706	5.079	4.259			8.564
$\Phi_n / \Phi_{12}(\%)$		92.40	100.00	73.27	83.9			77.20
η (eV)		-1.74	-2.09	-1.76	-1.39			-1.1

对在 Koopmans 近似下, 体系的离子化能 $IP(-E_{HOMO})$ 的分析(表2)表明, B_n^{2-} 为 $n=6, 12$ 和 18 时其值为负, 即容易失去电子而不稳定, 但是 $n=42$ 时电离能较大, 不易失去电子而稳定. 而 $B_nH_n^{2-}$ 中 $n=12, 18, 32$ 和 42 都有较高的电离能而稳定, 只有 $n=6$ 和 38 为负值而不稳定. 对 B_n^{2-} 和 $B_nH_n^{2-}$ 来说, 除 $n=14$ 时前者略大于后者(但都较小外), 其余皆为后者大于前者, 即在 n 不太大时, $B_nH_n^{2-}$ 的电子状态的稳定性, 要比 B_n^{2-} 为好.

前线轨道能隙 $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ 的计算值表明(表2), 对 B_n , 除 $n=6$ 和 42 都有较大值外其余均较小(4.0eV), 此时结构容易畸变而不稳定, 而对 $B_nH_n^{2-}$, 在 $n=6$ 和 18 都有较大的 ΔE 值(8.0eV以上)而稳定. 而 $n=14, 32, 38$ 和 42 的 ΔE 值较小而不稳定, 特别是 $B_{38}H_{38}^{2-}$ 的 ΔE 值是最小的, 因此它也是最不稳定的.

如果进而定义笼烯 B_n^{2-} 的平均单元成烷稳定化能 $\Phi = 1/n[E(B_nH_n^{2-}) - E(B_n^{2-}) - \sum E_H]$ 和对应于 $B_n^{2-} + n/2 H_2 \rightarrow B_nH_n^{2-}$ 反应的平均单元成烷焓 $\eta = h(B_nH_n^{2-}) - h(B_n^{2-})$, 从表2结果可以得知, 按 $n=12, 6, 42, 14$ 的顺序 Φ 值减少, η 值从 $n=42$ 至 12 逐渐减小. 但到 $n=6$ 又增大, 这直接说明, n 大时有利于成硼笼烯, 而对成烷反应是不利的.

总之, 从上述计算结果可知, 低 n 时生成 $B_nH_n^{2-}$ 有利, 当 n 变大时, 生成 B_n^{2-} 的可能性增

强. 虽然并非文献[4]中所有推出的硼笼烯和烷都是稳定的, 但是, 对其中的一些, 是相当有希望的潜在合成目标.

参 考 文 献

- [1] Weltner, Jr. W., Van Zee, R. J., *Chem. Rev.*, 1990, **89**: 1713.
- [2] Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P., *Chem. Rev.*, 1991, **91**: 1213.
- [3] Bicerano, J., Marynick, D. S., Lipscomb, W. N., *Inorg. Chem.*, 1978, **17**: 3443.
- [4] 唐敖庆、李前树, 中国科学, B 辑, 1992, (11): 1264.
- [5] Lipscomb, W. N., Massa, L., *Inorg. Chem.*, 1992, **31**: 2299.
- [6] Tang, A. C., Li, Q. S., Liu, C. W. *et al.*, *Chem. Phys. Letters*, 1993, **201**: 465.