第4期 无机化学学报 Vol.6,No.4
1990年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec.,1990

质子化硼烷正离子体系电子结构的理论研究

戴树珊 方曙*

(云南大学化学系,昆明 650091)

本文用 *a b initio* 计算法和近似 *a b initio* 计算法(PRDDO)研究了质子化硼烷正离子体系的电子结构，给出了一些正离子体系的优化几何构型并讨论了它们的成键情况。计算的硼烷分子质子亲和势与实验值相当吻合。

关键词: 质子亲和势 电子结构 三中心键 从头计算法

引 言

众所周知，硼烷是一类典型的缺电子化合物。在化学反应中，它们具有较强的接受电子而成键的能力。但是 Pierce 等[1]的化学电离质谱实验表明，这些缺电子硼烷也能与缺电子的 H^+结合形成质子化的正离子，呈现出质子亲和性而显一定的碱性。Pierce 等提出了 $B_2H_7^+$ 和 $B_4H_{11}^+$ 体系的可能结构，见图 1 所示。这些结构正确与否有待理论与实验来检验。虽然 Dekock 等[2]用半经验分子轨道理论的 MNDO 法对这一问题作了初步研究，但结果既不完全又非十分满意。为了系统考查质子化硼烷正离子体系的电子结构和成键状态，揭示其一般规律，有必要用更严格的量子化学方法来作系统的研究。

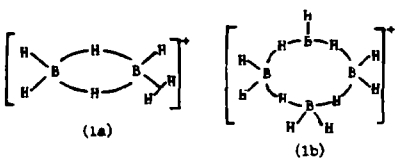

图 1 $B_2H_7^+$ 和 $B_4H_{11}^+$ 的可能结构

Fig.1 Possible structures of $B_2H_7^+$ and $B_4H_{11}^+$

方 法

使用 Gaussian-80 程序作 $B_2H_5^+$、$B_2H_7^+$、$B_3H_8^+$ 和 $B_3H_{10}^+$ 体系及相应中性分子的 3-21G 几何构型优化，找到势能面上局部极小点后，再作 6-31G、6-31G*、6-31G** 和 MP3/6-31G 水平下体系的能量计算和集居分析。对于 $B_4H_{11}^+$ 和 B_4H_{10} 则使用 PRDDO 程序进行几何构型优化，然后再计算其平衡结构的 HF/3-21G 能量和集居分析。

结 果 和 讨 论

1.B_2H_4/$B_2H_5^+$ 体系。在 B_2H_4 分子的各个可能部位加 H^+，对其作几何构型优化。结果得到三个平衡几何构型，见图 2 所示。计算的体系总能量总结在表 1 中。由能量可知，B_2H_4 质子化形成了三中心二电子的氢桥键，三个异构体的稳定次序是(2*f*)>(2*c*)>(2*d*)，即它们随氢桥键数目的增加其稳定性增强。这一相对稳定性不随基集变化而变，这意味着极性和电子相关效应不会改变它们的相对稳定性。氢桥键越多体系越稳定是三中心键电子离域程度大，对正电荷分散有利的反映。表 3 给出了 B_2H_4(2*a*)质子化生成 $B_2H_5^+$(2e)的质子亲和势。

本文于1988年3月30日收到。
国家自然科学基金资助课题。
* 本校八五级硕士研究生。

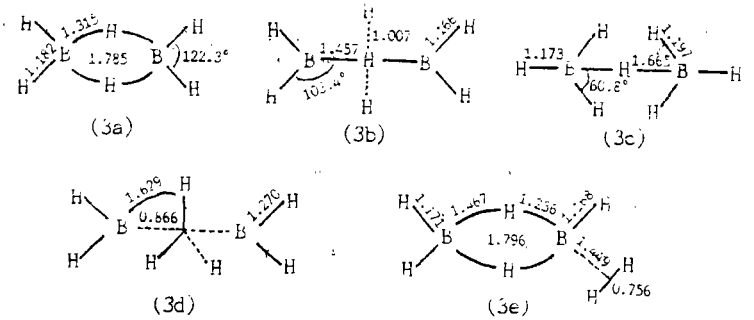

图 2　B_2H_4 和 $B_2H_5^+$ 的 3-21G 优化几何构型(单位:Å)

Fig.2　3-21G Optimized geometries of B_2H_4 and $B_2H_5^+$(unit:Å)

表 1　B_2H_4 和 $B_2H_5^+$ 体系的总能量($-E_{总}$,Hartrees)

Table 1　Total Energies of B_2H_4 and $B_2H_5^+$ ($-E_{tot}$,Hartrees)

molecules or ions	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	MP3 / 6-31G	FSGO[a]
B_2H_4(2*a*)	51.33974	51.61461	51.63459	51.63849	51.73686	
(2*b*)	51.32028	51.59595	51.61798	51.62176	51.71493	
(2*c*)	51.25146	51.52199	51.55961	51.56081	51.67653	
$B_2H_5^+$(2*d*)	51.59454	51.87435	51.89778	51.90270	51.99356	43.838
(2*e*)	51.59568	51.87730	51.91476	51.92251	52.00981	43.879
(2*f*)	51.60080	51.87857	51.93360	51.94155	52.0224	43.881

Note: Rastogi,R.C. and Ray, N.K., *Intern. J. Quant. Chem.*,**11**,435(1977).

表 2　B_2H_6 和 $B_2H_7^+$ 的总能量　($-E_{总}$,kcal / mol)

Table 2　Total Energies of B_2H_6 and $B_2H_7^+$　($-E_{tot}$,kcal / mol)

molecule or ions	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	MP3 / 6-31G
B_2H_6	32942.5	33116.7	33139.9	33144.6	33216.7
$B_2H_7^+$(3*b*)	33005.6	33181.6	33199.3	33212.7	33283.1
(3*c*)	33026.3	33206.3	33224.3	33234.2	33301.6
(3*d*)	33040.3	33218.1	33249.9	33262.2	33326.8
(3*e*)	33083.1	33260.9	33286.8	33296.6	33362.7

表 3　B_2H_4 和 B_2H_6 的质子亲和势　(kcal / mol)

Table 3　Proton Affinities of B_2H_4 and B_2H_6 (kcal / mol)

molecule	3-21G	6-31G	6-31G*	6-31G**	MP3 / 6-31G	MNDO[a]	exptl[b]
B_2H_4(2*a*)	160.6	164.8	175.8	178.2	171.3		
B_2H_6	140.6	144.2	146.9	150.0	146.0	136.6	147 ± 4

note: a. Reference 2;　b. Johnson, H.D. et al.,*J.Am.Chem.Soc.*, **94**, 6711(1972).

2.B_2H_6 / $B_2H_7^+$ 体系. B_2H_6 和 $B_2H_7^+$ 的优化几何构型在图 3 中示出。各种近似水平下体系的总能量见表 2. $B_2H_7^+$ 各异构体的相对稳定次序是(3*e*) > (3*d*) > (3*c*) > (3*b*)，这一次序也不随基集变化而变，即(3*e*)是最稳定的结构。由键长可知，(3*e*)形成了三中心二电子的 B-H_2 σ 配位键，

可认为它是 $B_2H_5^+$–H_2 配合物。$B_2H_7^+(2e)$结构与 Pierce 等提出的结构相同，它也许就是质谱中稳定存在的 $B_2H_7^+$。表 3 给出的 B_2H_6 的质子亲和势与实验值符合很好。

3.B_3H_7 / $B_3H_8^+$ 和 B_3H_9 / $B_3H_{10}^+$ 体系。 Lipscomb 等对 B_3H_7 和 B_3H_9 等分子作了详细的理论研究[3,4]。分子束质谱法证实了它们的存在。我们对具有一个氢桥键的环状 B_3H_7 和 $B_3H_9(D_{3h})$ 作了加 H^+的几何构型优化，结果没找到相应的稳定的正离子结构。这也许与这些分子本身不稳定有关。

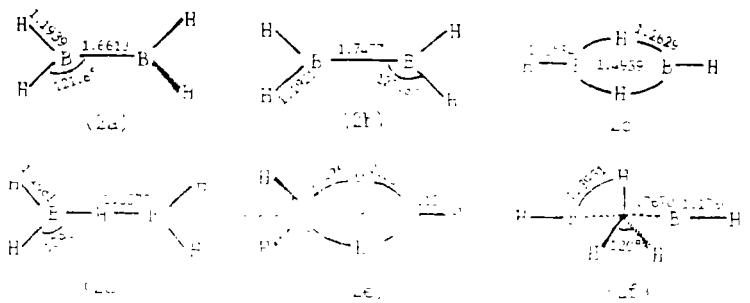

图 3　B_2H_6 和 $B_2H_7^+$ 的 3–21G 优化几何构型(单位:Å)

Fig.3　3–21G optimized geometries of B_2H_6 and $B_2H_7^+$(unit:Å)

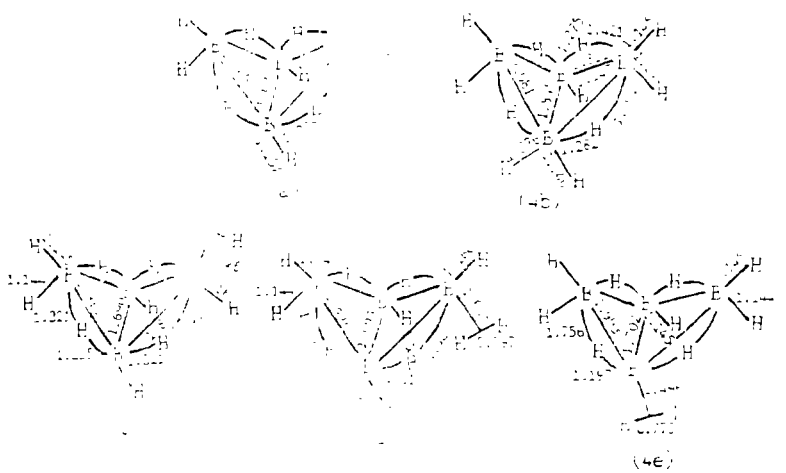

图 4　B_4H_{10} 和 $B_4H_{11}^+$ 的 PRDDO 优化几何构型(单位 Å)

Fig.4　PRDDO optimized geometries of B_4H_{10} and $B_4H_{11}^+$(unit:Å)

4.B_4H_{10} / $B_4H_{11}^+$ 体系。 实验给出蝶式的 B_4H_{10} [illegible] 图 4 中的 (4*a*)。其质子化的结构见图 4，相应的体系能量见表 4。$B_4H_{11}^+$ 各异构体的稳定次序是(4*b*)<(4*c*)<(4*d*)<(4*e*)，这一稳定性次序与 $B_2H_7^+$ 各异构体稳定性次序一样，不随基集变化而变，即 $B_4H_{11}^+$ 是其中最稳定的正离子。该结构与 Pierce 等提出的结构不同，而是形成了三中心二电子的 B–H_2 σ 配位键，即为 $B_4H_9^+$–H_2 配合物。B_4H_{10} 质子化形成 $B_4H_{11}^+(4e)$最稳定可由 B_4H_{10} 分子的电子结构得到解释。在 PRDDO 和 HF / 3–21G 水平下，B_4H_{10} 的质子亲和势分别为 147.3 和 146.1kcal / mol，它们与实验值 144 ± 5kcal / mol 相当吻合。从而表明 $B_4H_{11}^+$ 应为 $B_4H_{11}^+(4e)$的结构，而非 Pierce 等提出的结构。链状类 B_2H_6 结构的 B_4H_{10} 分子质子化与 B_2H_6 质子化相似，也生成类

$B_2H_7^+(3e)$结构中的三中心二电子的 B–H_2 σ 配位键，这表明结构相似性质相似.

5.BH_3 / BH_4^+ 体系. Pople 等在 H_2 与简单 Lewis 酸相互作用的 *a b* initio 计算法研究中较详细地讨论了 BH_4^+ 的结构[5]，其结果表明，最稳定的 BH_4^+ 结构为$[BH_2–H_2]^+$配合物. 即 BH_3 质子化也将形成较弱的三中心二电子的 B–H_2 σ 配位键.

表 4 B_4H_{10} 和 $B_4H_{11}^+$ 体系的总能量 $(-E_{总}$,kcal / mol)

Table 4 Total Energies of B_4H_{10} and $B_4H_{11}^+$ $(-E_{tot}$,kcal / mol)

molecule or ions	B_4H_{10}	$B_4H_{11}^+(4b)$	$B_4H_{11}^+(4c)$	$B_4H_{11}^+(4d)$	$B_4H_{11}^+(4e)$
PRDDO	65480.5	65593.1	65614.0	65616.8	65627.8
3–21G	65156.3	65275.9	65295.4	65295.7	65302.4

结 论

由上可见，硼烷质子化将通过形成三中心二电子的 B–H_2 σ 配位键或 B–H–B 氢桥键来生成质子化正离子体系. 三中心键较经典的二中心二电子键电子离域程度大，有利正电荷的分散，能给质子化硼烷正离子提供使其稳定的离域能. 这也许是缺电子硼烷呈现质子亲和性的根源. 硼烷最有利的质子化部位是其分子电荷最负的部位或分子中对其 HOMO 贡献最大的原子的部位. 硼烷质子化后整个结构变形不大，因此计算的质子亲和势虽未考虑电子相关效应等因素，但仍与实验结果符合很好. 计算表明，B_3H_7 和 B_3H_9 分子质子化将分解，这可能与它们本身不稳定有关. 有关链状 B_3H_7 以及 B_4H_8、B_4H_{12}、B_5H_9 和 B_6H_{10} 等分子的质子化研究已基本完成[6]，结果将另文报道.

参 考 文 献

[1] Pierce,R.C., Porter,R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3849(1973).

[2] Dekock,R.L., Jasperse,C.P., *Inorg. Chem.*, **22**, 3843(1983).

[3] Mckee,M.L., Lipscomb,W.N., *Inorg. Chem.*, **21**, 2846(1982).

[4] Mckee,M.L.Lipscomb,W.N., *Inorg. Chem.*, **24**, 2317(1985).

[5] Pople,J.A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3839(1970).

[6] 方曙，云南大学硕士研究生论文，1988.

THEORETICAL STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURES OF PROTONATED BORANES

Dai Shushan Fang Shu

(*Department of Chemistry, Yunnan University,Kunming* 650091)

In this paper, *a b* initio and / or approximate *a b* initio calculation M.O. method are used to study the electronic structure of $B_2H_5^+$, $B_2H_7^+$, $B_3H_8^+$, $B_3H_{10}^+$ and $B_4H_{11}^+$. We have discussed the bonded states of protonated boranes and given some of their optimized geometries. The calculated proton affinities for B_2H_6 and B_4H_{10} are in good agreement with experimental values.

Keyword: **proton affinity** **electronic structure** **three-center bond** ***ab* initio calculation**