

十顶点闭式杂硼烷结构的密度泛函研究

李 平

(四川大学化学学院化学系, 成都 610064)

摘要: 运用 G96PW91/6-31+G(3d,2p)方法研究十顶点闭式杂硼烷及其位置异构体的稳定性,为实验合成提供理论预测。就原子半径、电负性等对构型稳定性的影响,杂原子占据 a 和 e 位形成的位置异构体的稳定性差异等问题,进行稳定化能、几何构型、NBO 原子电荷等的比较,得出了有意义的结论。原子半径小的杂原子易占据 a 位,形成的杂硼烷稳定性高。电负性大的原子有较强的吸引电子能力,与多个原子的结合能力减弱,价电子离域的能力降低,使三维芳香性降低,稳定性降低。杂原子占据的位置不同,形成产物的结构不同,稳定性也不同。1-PB₉H₁₀ 和 1-AsB₉H₁₀ 的稳定性分别低于 2-PB₉H₁₀ 和 2-AsB₉H₁₀。相反地,1-SB₉H₉ 和 1-SeB₉H₉ 的稳定性分别高于 2-SB₉H₉ 和 2-SeB₉H₉。部分杂硼烷的 X-H 键呈弱酸性,其余氢原子的反应活性也增加,使其容易结合其他基团形成衍生物。

关键词: 十顶点闭式杂硼烷; 构型稳定性; 位置异构体; 几何构型

中图分类号: O613.8[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0258-07

Density Functional Studies on Structures of Close Heteroboranes

LI Ping

(Department of Chemistry, College of Chemistry of Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: 10 vertex close heteroboranes show the widely application potency in synthesis chemistry. By using density functional theory G96PW91/6-31+G (3d,2p), the stabilities of series of close heteroboranes and positional isomers have been studied to prognosticate the structures for experiments. The significant conclusions have been deduced through contrastively discussions that small heteroatoms tend to occupy a position to produce the stable heteroboranes. If the heteroatom with high electronegativity enters into e position to combine with more boron atoms, the structure is unfavorable to three dimensions aromaticity and stabilization. When the heteroatoms occupy the different positions, the different structures and stabilities are produced. It has been concluded that the stabilities of 1-PB₉H₁₀ and 1-AsB₉H₁₀ are lower than those of 2-PB₉H₁₀ and 2-AsB₉H₁₀, respectively. In contrast, 1-SB₉H₉ and 1-SeB₉H₉ have higher stabilities than 2-SB₉H₉ and 2-SeB₉H₉, respectively. The weak acidity at X-H bonds makes molecules dehydrogenate easily to interlink with various radicals.

Key words: 10 vertex close heteroboranes; stability of configuration; positional isomers; geometry

闭式杂硼烷是闭式硼烷结构中含有少量其他非金属原子的化合物,是无机合成中最具挑战性的一类化合物,由构型稳定性判断,十顶点闭式杂硼烷是其中稳定的一类簇合物。20 世纪 70 年代初,理论化学家揭示了硼烷的电子结构规律,碳硼烷、氮

硼烷、硫硼烷、磷硼烷的闭式结构作为理论预测提出。1973 年, Pretzer 和 Rudolph 率先合成出闭式硫硼烷 1-SB₉H₉,成为理论预测的成功典范^[1]。1986 年, Arafat 等宣布合成出第一个闭式氮硼烷 1-NB₉H₁₀^[2]。2002 年, Møllendal 等利用微波共振技术测定了闭

收稿日期: 2006-09-05。收修改稿日期: 2006-12-12。

E-mail: lprmh8595@vip.sina.com Tel: 028-85408415

作者: 李 平, 男, 40 岁, 博士学位, 副教授; 研究方向: 无机结构化学和量子化学。

式硫硼烷 $1-SB_9H_9$ 的键参数^[3]。1998年, Schleyer 从波谱角度解释了硼烷和碳硼烷存在三维芳香性^[4,5]。近半个世纪, 杂硼烷作为理论预测的产物则很少受到计算化学的重视, 仅 Zahradnik 等应用 RHF/6-31G* 计算了部分 a 位替代杂硼烷的几何结构和光谱性质^[6], 因没有考虑 e 型异构体, 未能成功地预测磷硼烷 $2-PB_9H_{10}$ 及其衍生物。近年, Little 等在 $1,2-P_2B_{10}H_{10}$ 的合成中得到 e 型异构体副产物 $6-(CH_3)_4N-PB_9H_{10}$ ^[7], 表明杂原子占据 e 位可形成稳定构型的化合物, 使得各种杂硼烷的 e 型异构体的稳定性研究显得尤为重要。本文通过计算 e 位替代杂硼烷的几何结构和光谱性质, 以具有双带帽四方反棱柱构型的十顶点闭式硼烷为母体结构, 系统地对各种杂硼烷结构进行理论研究, 应用 G96PW91/6-31+G(3d, 2p) 方法预测各种 e 位异构体, 并比较杂原子分别位于 a 位和 e 位的相对稳定性, 揭示其结构和电子性质的内在规律。

1 立体构型和计算方法

1.1 分子的立体构型

$closo-B_{10}H_{10}^{2-}$ 有着双带帽四方反棱柱的多面体构型, 与其他闭式硼烷相比, 结构稳定, 作为结构单

元广泛存在于各种硼烷及其衍生化合物中^[8]。以此作为母体结构形成的杂硼烷主要有单取代和双取代两种方式, 由于受 $(2n+2)$ 电子结构规则和 $(2n-4)$ 多面体几何规则的限制^[9], 更多杂原子的取代将打破闭式硼烷的多面体结构规则。事实上, 氮硼烷 $1-NB_9H_{10}$ 符合该结构规则, 硫硼烷 $1-SB_9H_9$ 分子, 要符合 16 面体 22 电子结构规则, 硫原子的外部不能结合氢原子。硫硼烷 $1-SB_9H_9$ 分子及其二聚体的晶体结构测定印证了电子结构规则的作用^[3,10]。代表性的各类杂硼烷扩展到相应同族元素的原子, 得到图 1 标示的各种杂硼烷。双带帽四方反棱柱多面体具有 a 顶点、 e 顶点之分, 笼内 a 位硼原子是 4 配位, 编号为 1 和 10, e 位硼原子是 5 配位, 编号为 2、3、4、5、6、7、8 和 9, 见图 1。杂原子进入不同的位置, 对形成的化学键、几何构型和结构的稳定性都会产生不同的影响, 需要通过理论计算和比较得出结论。图 1 所示的杂硼烷分子以相同的构型姿态并置排列, 各原子位置对应于母体硼烷的原子编号。例如 $1-SB_9H_9$ 即是 $a-SB_9H_9$, 硫原子处于 a 位, $2-SB_9H_9$ 即是 $e-SB_9H_9$, 硫原子处于 e 位, 其他也是如此。杂硼烷的 e 位因结合异类原子, 又分为 e_1 和 e_2 位。 e_1 位由 2、3、4、5 号原子组成, e_2 位由 6、7、8、9 号原子组成。

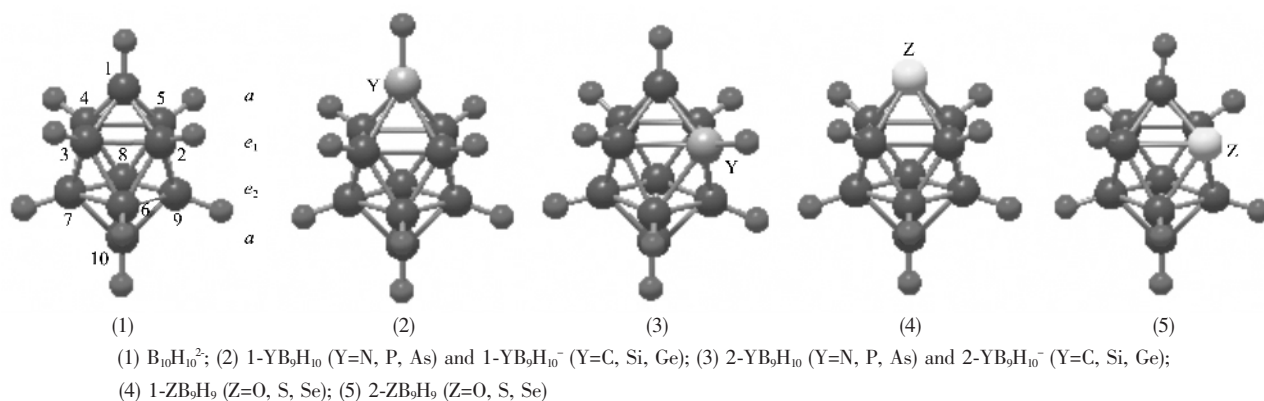


图 1 十顶点闭式硼烷形成的杂硼烷的立体构型

Fig.1 Stereo configurations of heteroboranes originated from 10 vertex closo-boranes

1.2 计算方法

采用 G96PW91/6-31+G(3d,2p) 方法优化几何构型^[11,12], 该方法具有既能计算含 Ge、As、Se 的杂硼烷体系, 又能获得优良几何构型的优点, 其中 $1-SB_9H_9$ 的键参数符合于晶体衍射和微波测定结构^[3,10], 尤其是 B-H 键的空间位置与实验吻合较好。将其用于研究 $CB_9H_{10}^-$ 、 $1-NB_9H_{10}$ 、 $2-PB_9H_{10}$ 杂硼烷的结构稳定性, 从理论上证实了由 NMR 和 IR 实验所得结构是稳定的, 解释了磷硼烷的 e 型异构体较易生成的原

因, 使得该方法能正确地为其余杂硼烷及其位置异构体的相对稳定性、结构键参数提供理论预测。

当半径较大的原子进入笼结构, 对母体结构的稳定性、NBO 电荷的平均化分布和三维芳香性都要产生影响。为定量地反映其影响的程度, 引进相对稳定化能 E_{ST} 的计算, 即 $E_{ST}=E_T-E_R$ 。 E_T 为分子总能, E_R 为参考能, 是构成分子的杂原子、硼原子以及氢原子的能量总和, 见表 1 注解。计算使用 GAUSSIAN-GV 程序^[13], 在 P4-2.0MHz 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 1-和 2-位置异构体的相对稳定性比较

closo-B₁₀H₁₀²⁻的 *a* 和 *e* 位硼原子的配位数不同, 杂原子占据该两个位置形成的构型对称性也不同。具有形成多个键能力的原子易占据 *e* 位, 形成 *C_s* 对称性的杂硼烷; 而靠周期表右侧的非金属原子倾向于占据配位数少的 *a* 位, 形成 *C_{4v}* 对称性的杂硼烷。根据计算的稳定化能判断: 1-SiB₉H₁₀⁻和 1-GeB₉H₁₀⁻的稳定化能高于 2-SiB₉H₁₀⁻和 2-GeB₉H₁₀⁻, 同样地, 1-PB₉H₁₀ 的稳定化能比 2-PB₉H₁₀ 高 12.6 kJ·mol⁻¹, 1-AsB₉H₁₀ 的稳定化能比 2-AsB₉H₁₀ 高 22.8 kJ·mol⁻¹。与此相反, 1-SB₉H₉ 的稳定化能比 2-SB₉H₉ 低 57.2 kJ·mol⁻¹, 1-SeB₉H₉ 的稳定化能比 2-SeB₉H₉ 低 33.1

kJ·mol⁻¹。总能比较也得到相似的结论。见表 1。碳族和氮族元素的原子易形成多个键, 原子占据 *e* 位有利于稳定, 而氧族和卤素元素的原子不易形成多个键, 原子占据 *a* 位有利于稳定。该结果符合实验发现, 即合成得到闭式 1-SB₉H₉ 及其二聚体^[10], 硫原子处于 *a* 位, 而合成的闭式磷硼烷衍生物含 2-PB₉H₁₀ 结构, 磷原子处于 *e* 位^[7]。杂硼烷的稳定性还可从前沿轨道的能差(*E_{LUMO}*-*E_{HOMO}*)得到说明, 稳定化能低的杂硼烷, 其能差较大, 稳定性高。见表 1。

原子半径小的 C、N、O 形成的杂硼烷, *a* 位异构体的稳定化能始终低于 *e* 位结构, 不符合上述变化规律, 由此可见, 杂硼烷的稳定性除与分子结构有关外, 还与杂原子的原子半径和电负性有关。

表 1 G96PW91/6-31+G(3d,2p)计算水平上, 杂硼烷 YB₉H₁₀ 和 ZB₉H₉ 的稳定化能

Table 1 Total and stabilized energy of heteroboranes YB₉H₁₀ and ZB₉H₉ (Y=N, P, As; Z=O, S, Se) calculated at G96PW91/6-31+G(3d,2p) level

Molecules	Sym.	State	D.M. / Debye	<i>E_T</i> / a.u.	<i>E_R</i> / a.u.	<i>E_{ST}</i> / a.u.	ΔE / (kJ·mol ⁻¹)	HOMO		LUMO	
								Sym.	<i>E</i> / a.u.	Sym.	<i>E</i> / a.u.
B ₁₀ H ₁₀ ²⁻	<i>D_{4d}</i>	¹ A ₁	0.0	-254.602 60	-251.497 70	-3.104 90	—	E ₁	0.102 5	E ₃	0.233 3
1-CB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	2.906	-267.945 94	-264.689 74	-3.256 20	-80.52	E	-0.081 4	E	0.119 3
2-CB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_s</i>	¹ A'	2.354	-267.915 26		-3.225 52	0.0	A''	-0.069 1	A''	0.124 7
1-SiB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	4.400	-519.293 93	-516.222 21	-3.071 72	0.0	E	-0.069 9	A ₁	0.098 3
2-SiB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_s</i>	¹ A'	3.330	-519.312 24		-3.090 03	-48.06	A'	-0.073 8	A'	0.095 9
1-GeB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	6.240	-2 305.214 16	-2 302.126 57	-3.087 59	0.0	E	-0.069 5	A ₁	0.098 2
2-GeB ₉ H ₁₀ ⁻	<i>C_s</i>	¹ A'	4.922	-2 305.233 27		-3.106 70	-50.16	A'	-0.073 0	A'	0.098 4
1-NB ₉ H ₁₀	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	4.610	-284.504 92	-281.433 22	-3.071 70	-140.33	E	-0.262 1	E	-0.080 1
2-NB ₉ H ₁₀	<i>C_s</i>	¹ A'	3.498	-284.451 45		-3.018 23	0.0	A''	-0.253 7	A''	-0.083 7
1-PB ₉ H ₁₀	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	5.406	-571.065 03	-568.120 53	-2.944 50	0.0	E	-0.256 9	A ₁	-0.088 4
2-PB ₉ H ₁₀	<i>C_s</i>	¹ A'	4.099	-571.069 81		-2.949 28	-12.55	A''	-0.256 3	A''	-0.094 7
1-AsB ₉ H ₁₀	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	5.708	-2 463.886 81	-2 460.970 89	-2.915 92	0.0	E	-0.254 0	A ₁	-0.103 7
2-AsB ₉ H ₁₀	<i>C_s</i>	¹ A'	4.544	-2 463.895 50		-2.924 61	-22.81	A''	-0.253 5	A'	-0.098 9
1-OB ₉ H ₉	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	1.780	-304.345 24	-301.405 41	-2.939 83	-152.41	E	-0.277 7	E	-0.105 1
2-OB ₉ H ₉	<i>C_s</i>	¹ A'	1.189	-304.287 17		-2.881 76	0.0	A''	-0.257 0	A''	-0.136 8
1-SB ₉ H ₉	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	3.154	-627.35763	-624.468 59	-2.889 04	-57.19	E	-0.271 7	E	-0.103 1
2-SB ₉ H ₉	<i>C_s</i>	¹ A'	2.335	-627.335 84		-2.867 25	0.0	A''	-0.264 3	A''	-0.118 6
1-SeB ₉ H ₉	<i>C_{4v}</i>	¹ A ₁	3.745	-2629.000 67	-2 626.125 56	-2.875 11	-33.07	E	-0.268 4	E	-0.106 0
2-SeB ₉ H ₉	<i>C_s</i>	¹ A'	2.951	-2628.988 07		-2.862 51	0.0	A''	-0.260 6	A''	-0.121 9

Note: *E_R*=*E*(X)+*mE*(B)+*nE*(H), (X=C, N, O, Si, P, S, Ge, As, Se), H: 1s¹: *E*(H)=-0.503 76 a.u., B: [He]2s²2p¹: *E*(B)=-24.646 01 a.u., C: [He]2s²2p²: *E*(C)=-37.838 06 a.u., N: [He]2s²2p³: *E*(N)=-54.581 54 a.u., O: [He]2s²2p⁴: *E*(O)=-75.057 49 a.u., Si: [Ne]3s²3p²: *E*(Si)=-289.370 53 a.u., P: [Ne]3s²3p³: *E*(P)=-341.268 85 a.u., S: [Ne]3s²3p⁴: *E*(S)=-398.120 67 a.u., Ge: [Ar]3d¹⁰4s²4p²: *E*(Ge)=-2 075.274 88 a.u., As: [Ar]3d¹⁰4s²4p³: *E*(As)=-2 234.119 21 a.u., Se: [Ar]3d¹⁰4s²4p⁴: *E*(Se)=-2 399.777 64 a.u.. *E* are the energy differences between *a* and *e* isomers, when the higher energy are selected as zero point.

2.2 杂原子半径和电负性对杂硼烷稳定性的影响

closo-B₁₀H₁₀²⁻笼内各 B-B 键平均, 杂原子进入笼

结构后, 由于原子半径不同, 几何构型发生变化, 表现为: (1) 杂原子处于 *a* 位, 引起邻近几何构型的较

大变化。带帽四方锥 Y-B 和 Z-B 键长随原子半径增大而增长,键角 B-Y-B 和 B-Z-B 也随之减小,另一端带帽四方锥的 B-B 键长则变化很小。见表 2。(2) 杂原子占据 e 位,几何构型的变化很大。与杂原子键连的 Y-B 和 Z-B 键长以及部分邻接的 B-B 键长随原子半径的增大而增长。其余结构的键长和键角变化较小,见表 3。就 ZB_9H_9 而言, a, e 型异构体差异

是 a 型的大多数键的键长普遍较短, e 型的键长较长, a 型的稳定性大于 e 型,与能量得到的稳定性相符。对 YB_9H_{10} 而言,虽 e 型异构体的[(2)-(3)]键较 a 型的长,但 a 型异构体的带帽四方锥所有的四个 Y-B 键,与 e 型相比更长,使 e 型的稳定性大于 a 型。其中,因电负性较大和原子半径较小的双重因素,碳硼烷和氮硼烷例外。

表 2 G96PW91/6-31+G(3d,2p)计算水平上,杂硼烷 1- YB_9H_{10} 和 1- ZB_9H_9 的优化几何构型

Table 2 Optimized geometries of 1- YB_9H_{10} and 1- ZB_9H_9 at G96PW91/6-31+G(3d,2p) level

Parameters	1- $CB_9H_{10}^-$	1- OB_9H_9	1- SB_9H_9				1-Se B_9H_9	1-N B_9H_{10}	1-P B_9H_{10}	1-As B_9H_{10}
			This work	Ref.[3]	X-ray ^a	MW ^a				
X(1)-B(2)	161.1	160.7	194.3	194.2	192	194.4	207.1	159.4	192.5	202.5
B(2)-B(3)	185.0	187.6	194.2	193.7	193	193.7	195.9	188.1	199.3	211.0
B(2)-B(6)	181.0	178.1	178.0	177.5	178	176.5	177.5	178.8	179.1	178.3
B(6)-B(7)	184.8	185.5	185.8	185.0	184	185.0	186.1	185.5	186.3	186.5
B(6)-B(10)	171.0	172.3	172.1	170.7	169	170.7	172.1	171.9	171.3	171.2
B(2)-X(1)-B(3)	70.1	71.4	59.9	59.8	60	59.7	56.5	72.3	62.3	59.8
B(2)-X(1)-B(4)	108.6	111.3	89.9	89.7	90	89.4	84.0	113.1	94.1	89.7
B(2)-B(6)-B(3)	61.5	63.6	66.1	66.1	65	66.4	67.0	63.5	67.6	69.0
B(6)-B(2)-B(9)	61.4	62.8	62.9	62.8	62	63.6	63.2	62.5	62.7	63.1
B(6)-B(10)-B(7)	65.4	65.2	65.3	65.6	66	65.5	65.5	65.3	65.9	66.0
X(1)-B(2)-H(2)	119.0	111.9	110.7	110.8	112	—	110.1	115.1	115.0	114.6
B(10)-B(6)-H(6)	120.2	119.9	119.5	119.7	122	—	119.0	119.9	119.7	118.8
B(6)-B(10)-H(10)	130.2	130.4	130.2	123.0	130	—	130.1	130.3	129.7	129.6
B-H ^b	120.1	118.9	119.1	—	—	—	119.2	119.1	119.3	119.3
X-H	108.5	—	—	—	—	—	—	101.7	140.8	149.3

^a Bond distances (pm) and angle ($^\circ$) of 2,2-(1- SB_9H_9)₂ dimer in Ref.[10]; ^b B-H is the average bonds length.

表 3 G96PW91/6-31+G(3d,2p)计算水平上,杂硼烷 2- YB_9H_{10} 和 2- ZB_9H_9 的优化几何构型

Table 3 Optimized geometries of 2- YB_9H_{10} and 2- ZB_9H_9 at G96PW91/6-31+G(3d,2p) level

Parameters	2- $CB_9H_{10}^-$	2- $SiB_9H_{10}^-$	2- $GeB_9H_{10}^-$	2- OB_9H_9	2- SB_9H_9	2-Se B_9H_9	2-N B_9H_{10}	2-P B_9H_{10}	2-As B_9H_{10}
B(1)-X(2)	163.0	194.4	196.0	154.6	191.8	204.4	159.8	188.7	198.8
X(2)-B(3)	176.0	210.2	211.5	202.4	210.1	221.9	181.7	205.4	215.8
X(2)-B(6)	173.8	205.6	207.4	168.8	205.2	217.3	174.1	199.8	209.8
B(6)-B(9)	184.4	194.1	195.4	190.5	198.0	201.4	189.4	197.5	201.5
B(6)-B(10)	169.9	170.7	170.2	169.2	169.6	169.5	168.7	170.6	169.9
X(2)-B(1)-B(3)	63.7	68.4	68.4	74.6	69.0	70.1	65.9	67.5	68.6
B(7)-X(4)-B(8)	60.6	61.2	61.2	59.9	60.9	61.1	60.4	61.0	61.2
B(2)-B(6)-B(3)	59.5	63.8	63.6	68.3	64.1	65.3	60.7	62.8	63.7
B(6)-X(2)-B(9)	64.1	56.3	56.2	68.7	57.7	55.2	65.9	59.2	57.4
B(6)-B(10)-B(9)	65.7	69.3	70.1	68.5	71.4	72.9	68.3	70.7	72.8
B(3)-B(1)-H(1)	129.8	130.6	130.7	127.8	130.7	131.0	128.9	130.7	130.9
B(10)-B(6)-H(6)	124.8	120.8	120.7	128.8	126.0	125.5	129.9	124.9	125.4
B(6)-B(10)-H(10)	129.5	129.0	129.1	130.4	127.4	127.5	128.9	127.8	128.1
B-H	120.0	120.1	119.9	119.1	119.1	119.2	119.1	119.2	119.2
X-H	108.9	148.7	151.3	—	—	—	102.2	141.0	150.0

2-OB₉H₉ 有 2 个 e_1-e_1 型 B-O 键较弱, 键长约 202.4 pm, 过长的 B-B 键对原有笼结构的稳定性产生不利影响, 加之 2-OB₉H₉ 的总能量比 1-OB₉H₉ 高 152.4 kJ·mol⁻¹, 显然, 2-OB₉H₉ 是不稳定构型。

Y-B 和 Z-B 键长变化还与杂原子的电负性相关, 表现在电负性大的杂原子有较强的吸引电子能力, 并影响到邻近的 B-B 成键, 使 a 型异构体的 B(2)-B(3) 键(e_1-e_1 型)、 e 型异构体的 B(6)-B(9) 键(e_2-e_2 型)较短, 几何构型趋于稳定。同时它们又有较多的价电子, 可降低邻近硼原子的缺电子状态, 使局部电子结构趋于稳定, 补偿了离域键减弱导致的稳定性降低。1-NB₉H₁₀ 和 1-OB₉H₉ 的稳定性与此情形是吻合的, 1-NB₉H₁₀ 的稳定性得到合成实验证实^[2]。因 2-NB₉H₁₀ 的总能量比 1-NB₉H₁₀ 高出 140.3 kJ·mol⁻¹, 2-NB₉H₁₀ 是相对不稳定的构型。

2.3 三维芳香性与稳定性

闭式硼烷 B₁₀H₁₀²⁻ 中各硼原子的化学环境趋于一致^[4,5], 硼原子的负电荷均衡分布^[9,14], 具有三维芳香性, 表现在 NBO 电荷非常接近。见表 4。三维芳香性对构型的稳定性构成有利影响。以闭式硼烷

B₁₀H₁₀²⁻ 中各硼原子的 NBO 电荷为标准, 将杂硼烷对应的 NBO 电荷值与之比较, 以判断三维芳香性的变化。杂原子一端的结构变化大, 各原子的相对电荷变化大, 三维芳香性变化大。杂原子的另一端带帽四方锥的结构变化小, 各硼原子的电荷变化小, 局部具有显著的三维芳香性。杂原子与硼原子的电负性和原子半径的不同, 电子的离域键不同, 使得构型的稳定性不同。(1) 随着杂原子半径增大, X-B 间距增大, 负电荷较难离域, 三维芳香性和稳定性减弱。(2) 电负性大的杂原子形成的杂硼烷, 杂原子附近电子密度增加, 芳香性减弱。1-NB₉H₁₀ 的氮原子带较多的负电荷, 为 -0.923 e , 价电子离域的能力减弱。氧的强吸电子效应, 使得 1-OB₉H₉ 的与氧邻近的 e_1 位硼原子带有较高的正电荷, 其值为 0.232 e ; e_2 位硼原子呈较低的负电荷, 其值为 -0.267 e ; 电子密度的平均化效应降低, e_1 位硼原子的缺电子状况也更加突出, 三维芳香性减弱。

2-YB₉H₁₀ 和 2-ZB₉H₉ 杂硼烷的电荷分布特点是, B(1)、B(3)、B(5)、B(6) 和 B(9) 位置的硼原子直接与杂原子相连, 各原子的电荷值接近, 但不同程度偏

表 4 杂硼烷 YB₉H₁₀ 和 ZB₉H₉ 的 NBO 原子电荷

Table 4 NBO atomic charge in heteroboranes YB₉H₁₀ and ZB₉H₉ (Y=C, Si, Ge, N, P, As; Z=O, S, Se)

Molecules	Sym.	Atomic charge of natural bond orbital (NBO) / e									
		1 ^a	2 ^b	3	4	5	6 ^c	7	8	9	10
B ₁₀ H ₁₀ ²⁻	D_{4d}	-0.280	-0.207	-0.207	-0.207	-0.207	-0.207	-0.207	-0.207	-0.207	-0.280
1-CB ₉ H ₁₀ ⁻	C_{4v}	-0.806	0.004	0.004	0.004	0.004	-0.219	-0.219	-0.219	-0.219	-0.186
1-NB ₉ H ₁₀	C_{4v}	-0.923	0.150	0.150	0.150	0.150	-0.242	-0.242	-0.242	-0.242	-0.074
1-OB ₉ H ₁₀	C_{4v}	-0.657	0.232	0.232	0.232	0.232	-0.267	-0.267	-0.267	-0.267	-0.041
1-SiB ₉ H ₁₀ ⁻	C_{4v}	1.005	-0.386	-0.386	-0.386	-0.386	-0.210	-0.210	-0.210	-0.210	-0.211
1-PB ₉ H ₁₀	C_{4v}	0.751	-0.227	-0.227	-0.227	-0.227	-0.225	-0.225	-0.225	-0.225	-0.112
1-SB ₉ H ₁₀	C_{4v}	0.572	-0.136	-0.136	-0.136	-0.136	-0.237	-0.237	-0.237	-0.237	-0.054
1-GeB ₉ H ₁₀ ⁻	C_{4v}	0.911	-0.366	-0.366	-0.366	-0.366	-0.215	-0.215	-0.215	-0.215	-0.206
1-AsB ₉ H ₁₀	C_{4v}	0.831	-0.224	-0.224	-0.224	-0.224	-0.243	-0.243	-0.243	-0.243	-0.103
1-SeB ₉ H ₉	C_{4v}	0.776	-0.184	-0.184	-0.184	-0.184	-0.241	-0.241	-0.241	-0.241	-0.051
2-CBB ₉ H ₁₀ ⁻	C_s	-0.074	-0.713	-0.083	-0.173	-0.083	-0.050	-0.210	-0.210	-0.050	-0.246
2-NB ₉ H ₁₀	C_s	0.070	-0.851	0.047	-0.182	0.047	0.080	-0.239	-0.239	0.080	-0.234
2-OB ₉ H ₁₀	C_s	0.200	-0.601	0.106	-0.248	0.106	0.177	-0.301	-0.301	0.177	-0.231
2-SiB ₉ H ₁₀ ⁻	C_s	-0.455	1.127	-0.290	-0.237	-0.290	-0.383	-0.207	-0.207	-0.383	-0.225
2-PB ₉ H ₁₀	C_s	-0.296	0.857	-0.175	-0.223	-0.175	-0.255	-0.219	-0.219	-0.255	-0.195
2-SB ₉ H ₉	C_s	-0.171	0.582	-0.113	-0.215	-0.113	-0.131	-0.246	-0.246	-0.131	-0.215
2-GeB ₉ H ₁₀ ⁻	C_s	-0.422	1.037	-0.273	-0.254	-0.273	-0.354	-0.219	-0.219	-0.354	-0.239
2-AsB ₉ H ₁₀	C_s	-0.282	0.930	-0.161	-0.257	-0.161	-0.236	-0.240	-0.240	-0.236	-0.225
2-SeB ₉ H ₉	C_s	-0.202	0.791	-0.139	-0.238	-0.139	-0.160	-0.256	-0.256	-0.160	-0.228

Note: ^a 1 and 10 numbers represent apex atoms in cages; ^b 2~5 numbers represent equatorial atoms e_1 ; ^c 6~9 numbers represent equatorial atoms e_2 .

离闭式硼烷 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 中对应硼原子,其中以磷硼烷、砷硼烷、硫硼烷和硒硼烷的偏离程度最小。B(4)、B(7)、B(8)和 B(10)位置的硼原子不直接与杂原子相连,各原子的电荷值接近闭式硼烷 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 中对应硼原子,表明远离杂原子的结构变化小,芳香性的变化也小。不同的体系,两组之间的差别不同,见表4。由此可见,处于不同位置的硼原子,其价电子离域的能力不尽相同。电负性大的原子仍显负电性,邻近原子的电荷差异增大,不利于三维芳香性的形成,使稳定性降低,半径大的原子使邻近的 B-B 键增长,电子的离域能力降低,稳定性降低。从表4可见,1-SB₉H₉、1-SeB₉H₉、2-SeB₉H₉、1-PB₉H₁₀、2-PB₉H₁₀、1-AsB₉H₁₀、2-AsB₉H₁₀ 等杂硼烷的硼原子电荷平均化程度较高,不同程度地具有三维芳香性。

将闭式硼烷 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 的稳定化能作为稳定性的相对标准,比较各类杂硼烷异构体的稳定性。以碳硼烷、硅硼烷和锗硼烷最稳定,但其电荷的平均化程度不高,除此而外,还有氮硼烷和氧硼烷。综上所述,杂硼烷的三维芳香性表现在远离杂原子的局部

结构,电负性小的杂原子形成的杂硼烷,三维芳香性可扩展到所有硼原子,对稳定性起一定的作用。

2.4 化学反应活性

杂硼烷的化学活性主要表现在外部连接的氢原子上,根据原子的 NBO 电荷判断,氮硼烷的 N-H 键的极性较强,较易脱去质子,呈弱酸性,并影响其余 B-H 键的氢原子电荷升高,见表5。这使得氮硼烷的衍生物较独立形式更稳定^[2]。磷硼烷、砷硼烷对应的磷氢键、砷氢键的极性依次减弱,脱质子的能力减弱。硫硼烷的硫原子未结合有氢原子,但影响邻近 e_1 位 B-H 键的氢原子电荷升高,使 e_1 位 B-H 键的脱质子的能力增强,如硫硼烷的 e_1 位硼原子脱去质子,互连成了稳定的二聚体分子 2,2'-(1-SB₉H₈)₂^[10],而结合其他有机基团则形成杂硼烷衍生物。那些远离杂原子的氢原子 H(2)的电荷升高更多,形成杂硼烷后,氢原子的活性增强了。脱质子化学活性决定了它们更可能以衍生物的形式存在。此外,碳硼烷的 C-H 键的极性也较强,较易脱去质子,呈弱酸性。

表5 杂硼烷的氢原子的 NBO 电荷

Table 5 NBO atomic charge of hydrogen in heteroboranes

Charge	$B_{10}H_{10}^{2-}$	1-CB ₉ H ₁₀ ⁻	2-CB ₉ H ₁₀ ⁻	2-SiB ₉ H ₁₀ ⁻	2-GeB ₉ H ₁₀ ⁻	1-NB ₉ H ₁₀	2-NB ₉ H ₁₀	1-PB ₉ H ₁₀
H(1)(-B) / e^a	0.026	0.053	0.059	0.070	0.066	0.075	0.085	0.110
H(2)(-B) / e^a	0.026	0.064	0.066	0.074	0.076	0.108	0.118	0.114
H(-X) / e	—	0.321	0.333	-0.096	-0.064	0.524	0.526	0.158
Charge	2-PB ₉ H ₁₀	1-AsB ₉ H ₁₀	2-AsB ₉ H ₁₀	1-OB ₉ H ₉	1-SB ₉ H ₉	2-SB ₉ H ₉	1-SeB ₉ H ₉	2-SeB ₉ H ₉
H(1)(-B) / e	0.103	0.103	0.095	0.067	0.101	0.097	0.099	0.093
H(2)(-B) / e	0.122	0.117	0.125	0.114	0.114	0.128	0.115	0.131
H(-X) / e	0.150	0.145	0.133	—	—	—	—	—

Note: ^a The charges are average value. H(1) are near to X atom (including 2,3,4,5 in 1- isomer and 1,3,5,6,9 in 2-isomer). H(2) are remote to X atom (including 6,7,8,9,10 in 1- isomer and 4,7,8,10 in 2- isomer).

2.5 红外(IR)光谱

独立形式的闭式杂硼烷的单晶体较难获得,IR 光谱鉴定显得尤为重要,1-SB₉H₉ 和 1-NB₉H₁₀ 的 IR 理论光谱与实验符合很好^[3]。经 IR 频率的理论计算和振动模式分析,独立形式的闭式杂硼烷的 IR 光谱可分为 200~700 cm⁻¹, 700~1 000 cm⁻¹ 和 2 450~2 700 cm⁻¹ 等 3 个区域,第一个区域是闭式杂硼烷的笼形结构振动区,第二个区域是外部 B-H 键的弯曲和摇摆复合振动区,第三个区域是外部 B-H 键的伸展振动区。

1-,2-(或 a,e)位置异构产物的区别是对称性差异导致的 IR 活性频率的不同。 a 型异构体 1-SB₉H₉

(C_{4v})的振动不可约表示为 $\Gamma=10a_1+3a_2+6b_1+6b_2+13e$,其中振动对称类型 a_2, b_1, b_2 是 IR 非活性的; a 型异构体 1-NB₉H₁₀(C_{4v})的振动不可约表示为 $\Gamma=9a_1+3a_2+6b_1+4b_2+16e$,其振动对称类型 a_2, b_1, b_2 也是 IR 非活性的; e 型异构体 2-PB₉H₁₀(C_s)的振动不可约表示为 $\Gamma=31a'+23a''$,所有振动频率都是 IR 活性的。 e 型异构体的 IR 活性振动多于 a 型异构体,据此可对产物进行理论和实验 IR 光谱的对比鉴定。

3 结论

杂硼烷的构型稳定性研究对化学合成和应用具有重要作用。根据理论计算,碳硼烷、硅硼烷、锗

硼烷、氮硼烷等是稳定的杂硼烷, $2\text{-OB}_9\text{H}_9$ 、 $2\text{-SB}_9\text{H}_9$ 、 $2\text{-SeB}_9\text{H}_9$ 是不稳定的异构体。几何构型、键的强弱和稳定化能是影响分子稳定性的主要因素, 原子的 NBO 电荷平均化、三维芳香性等对分子稳定性的影响属次要因素。存在 B-N、B-O 键的杂硼烷的三维芳香性弱, 但化学键较强, 稳定化能较低, 分子构型稳定。砷硼烷和硒硼烷中的 X-B 键较弱, 稳定化能较高, 但电荷平均化明显, 对分子构型的稳定性产生有利的影响。其他主要结论有: (1) 杂原子结构对稳定构型构成影响, 原子半径大的杂原子容易改变笼结构的 B-B 键长, 电负性大的杂原子与多个原子结合能力减弱, 两个因素都使得构型的稳定性降低。 $1\text{-PB}_9\text{H}_{10}$ 和 $1\text{-AsB}_9\text{H}_{10}$ 的稳定性分别低于 $2\text{-PB}_9\text{H}_{10}$ 和 $2\text{-AsB}_9\text{H}_{10}$ 。与此相反, $1\text{-SB}_9\text{H}_9$ 和 $1\text{-SeB}_9\text{H}_9$ 的稳定性分别高于 $2\text{-SB}_9\text{H}_9$ 和 $2\text{-SeB}_9\text{H}_9$ 。(2) 杂原子占据的位置不同, 形成产物的结构不同, 稳定性也不同。原子半径小的杂原子易占据 α 位, 形成的杂硼烷稳定性高。(3) 电负性大的原子有较强的吸引电子能力, 部份化学键增强, 稳定性提高, 但离域的能力降低, 不利于三维芳香性的形成, 影响其稳定性。以上结论得到 $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ 、 $1\text{-NB}_9\text{H}_{10}$ 、 $2\text{-PB}_9\text{H}_{10}$ 和 $1\text{-SB}_9\text{H}_9$ 杂硼烷合成实验的证实。

参考文献:

- [1] Pretze W R, Rudolph R W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, **95**:931~932
- [2] Arafat A, Baer J, Huffman J C, et al. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**: 3757~3761
- [3] Møllendal H, Samdal S, Holub J, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**: 4574~4578
- [4] Schleyer P R, Najafian K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:3454~3470
- [5] Mebel A M, Schleyer P R, Najafian K, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**:1693~1703
- [6] Zahradnik R, Balaji V, Michl J. *J. Comput. Chem.*, **1991**, **12** (9):1147~1156
- [7] Little J L, Whitesell M A, Chapman R W, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**:3369~3372
- [8] GU Xue-Ming(顾学明), GONG Yi-Sheng(龚毅生), ZANG Xi-Wen(藏希文), et al. *Series Books of Inorganic Chemistry*(无机化学丛书). Beijing: Science Press, **1990**.
- [9] LI Ping(李平). *Jiegou Huaxue*(Chinese J. Struct. Chem.), **2006**, **25**:724~734
- [10] Pretze W R, Hilty T K, Rudolph R W. *Inorg. Chem.*, **1975**, **14**: 2459~2462
- [11] Gill P M. *Mol. Phys.*, **1996**, **89**:433~445
- [12] Perdew J P, Burke K, Wang Y. *Phys. Rev.*, **1996**, **B54**:16533~16539
- [13] Fisch E, Frisch M J, Trucks G W. *Gaussian User's Reference*, Gaussian Inc., 1998, **2003**.
- [14] Takano K, Izuho M, Hosoya H. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 6962~6969