

# 硼烷分子中化学键性质的研究

## I. 乙硼烷分子中的四中心键

潘道皐 周伟良\* 武海顺\*\* 刘元隆

(华东师范大学化学系, 上海, 200062)

采用 Dunning 基的从头计算量子化学方法阐明, 在乙硼烷中两个氢桥三中心键已因  $\sigma$ -共轭效应而融合成一个四中心键。对此四中心键可用整体的总键强参数以及其组成部分 B—B 和 B—H<sub>a</sub>—B 的总键强参数, 比较全面地表示其强度方面的特征。进而指明, 其质子磁共振谱以及热化学的实验数据都支持这一理论论断。

**关键词:** 乙硼烷, 从头算法, 四中心键, 键强参数, 反磁各向异性效应。

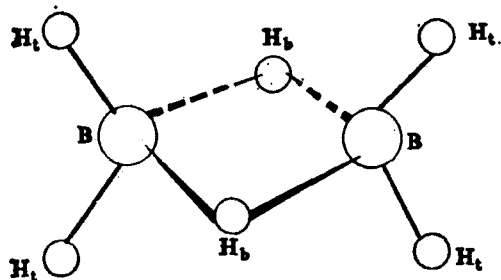


图1 乙硼烷分子几何构型的示意图

硼烷分子化学键的性质, 自本世纪初就已引起实验与理论化学家们的高度重视。对于乙硼烷分子, 先后通过多种实验途径, 其几何构型已被确定<sup>[1~3]</sup>, 实验结果列于表1, 图1则为相应的示意图。

有关乙硼烷分子中化学键的键型, 较流行 Longuet-Higgins 提出的桥式三中心双电子键<sup>[4]</sup>, 后来又由 Lipscomb 发展成关于硼烷结构的 styx 法<sup>[5]</sup>, 例如对 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子则以 2002 表示之。

本文主要根据用 Dunning 基<sup>[6]</sup>进行量子化学从头计算的结果, 对乙硼烷分子中的化学键作了较深入的理论研究, 发现在 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 中两个氢桥三中心键已通过  $\sigma$ -共轭效应<sup>[7]</sup>融合成一个相当牢固的四中心键; 且以一些实验数据验证了四中心键形成的可靠性; 并用键强参数(BSP)法<sup>[8]</sup>定量地描述了这种四中心键的特性, 以便与其它分子中的多中心键进行比较。

表1 乙硼烷分子几何构型的实验测定值

测定方法	键 长 (nm)			键 角 (°)		参考文献
	B—H <sub>a</sub>	B—H <sub>b</sub>	B—B	$\angle H_a B H_b$	$\angle H_b B H_a$	
ED	0.1196	0.1339	0.1775	119.0	97.0	[1]
X-Ray	0.108	0.124	0.1776	124.0	90.0	[2]
IR, Ram.	0.119	0.132	0.177	121.0	96.0	[3]

1991年9月20日收到。中国科学院计算机化学开放实验室(上海有机化学研究所)资助的课题。

\*\* 山西师范大学化学系。

## 计算方法与结果

本文用 LCAO-MO-HFR-SCF 法, 即量子化学“从头计算”法进行计算, 使用 HONDO 及 GAUSSIAN 80 通用程序, 主要选用 Dunning 基组<sup>[6]</sup>, 取表 1 所列实验值为几何参数初值, 以能量梯度法作构型优化, 进而用自编绘图程序<sup>[9]</sup>, 绘制出价轨道单电子密度和分子差密度等值线图, 还以自行设计的方法与自编程序<sup>[8]</sup>, 计算各价分子轨道对应于各种键的键强参数. 所谓 A—B 键中第  $i$  个价电子的键强参数  $f_{i,A-B}$  的定义是

$$f_{i,A-B} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial l_{A-B}}$$

其中  $\varepsilon_i$  为当 A—B 间距离是  $l_{A-B}$  而其它各键均取平衡键长时, 第  $i$  个价轨道的轨道能<sup>[8]</sup>.  $f_{i,A-B}$  则可表示第  $i$  个价电子对 A—B 键中化学结合力所作的贡献.

优化得到的  $B_2H_6$  几何参数, 以及在优化构型条件下计算所得的  $B_2H_6$  总能量  $E_t$ , 全电子能量  $E_o$ , 核排斥能  $E_n$ , 原子化能  $E_a$ , 维里系数 Vir.  $C$  都列于表 2.

表 2 乙硼烷分子优化几何构型及在优化构型时各种能量计算值与维里系数

	键 长 (nm)			键 角 (°)		能 量 (a.u.)				Vir. $C$	参考文献
	B—H <sub>t</sub>	B—H <sub>b</sub>	B—B	$\angle H_t B H_t$	$\angle H_b B H_t$	$E_t$	$E_o$	$E_n$	$E_a$		
计算值	0.1183	0.1339	0.1829	123.8	93.8	-52.773	-34.415	31.642	0.803	2.00004	
实验值	参见表 1					—	—	—	0.916	—	[10]

由表 2 不难看出, 优化所得的几何构型参数, 除 B—B 键长比实验值略大外, 其余与实验值均符合得较好. 原子化能的计算值比热化学实验值<sup>[10]</sup>小 12.3% 左右, 属允许误差. 此外, 表 3 列出了计算所得的各价轨道能绝对值  $|\varepsilon_i|$  及以光电子能谱仪测得的各相应价电子的电离势  $I_p$ <sup>[10]</sup>, 两者不但大小次序完全一致, 且前者都略大于后者, 这也与理论上的要求<sup>[11]</sup>相符, 从而可判断计算结果相当可靠.

表 3 乙硼烷分子各价轨道能及相应价电子的电离势

MO	$2a_g$	$2b_{1u}$	$1b_{2u}$	$1b_{3u}$	$3a_g$	$1b_{2g}$
$ \varepsilon_i $ (a.u.)	0.8856	0.6434	0.5451	0.5391	0.5111	0.4781
$I_p$ (a.u.)	0.788	0.5913	0.541	0.512	0.490	0.435

图 2 为乙硼烷分子六个价分子轨道单电子电荷密度等值线图, 其下注有相应的键强参数  $f_{i,A-B}$  值, 电荷密度值及键强参数值均以 a.u. 表示.

图中  $f_{i,B+B}$  表示第  $i$  个价电子对四中心键  $B \begin{smallmatrix} H_b \\ H_t \end{smallmatrix} B$  的键强参数, 计算时为保持分子对称性及键角不变, 四边边长须按平衡键长的比值变化. 由图 2 可知, 由  $f_{i,A-B}$  所表达的某价分子轨道中的电子对各种键的成键(正)或反键(负)性质, 与电荷密度等值线图所表明的定性结论完全一致. 例如  $2a_g$ ,  $1b_{3u}$  和  $2b_{1u}$  对 B—B 键,  $2a_g$ ,  $1b_{3u}$  对 B—H<sub>b</sub>—B 键, 以及  $3a_g$ ,  $2b_{1u}$ ,  $1b_{2u}$  和  $1b_{2g}$  对 B—H<sub>t</sub> 键. 这再次表明用  $f_{i,A-B}$  表达第  $i$  个分子轨道中的电子对 A—B 键中

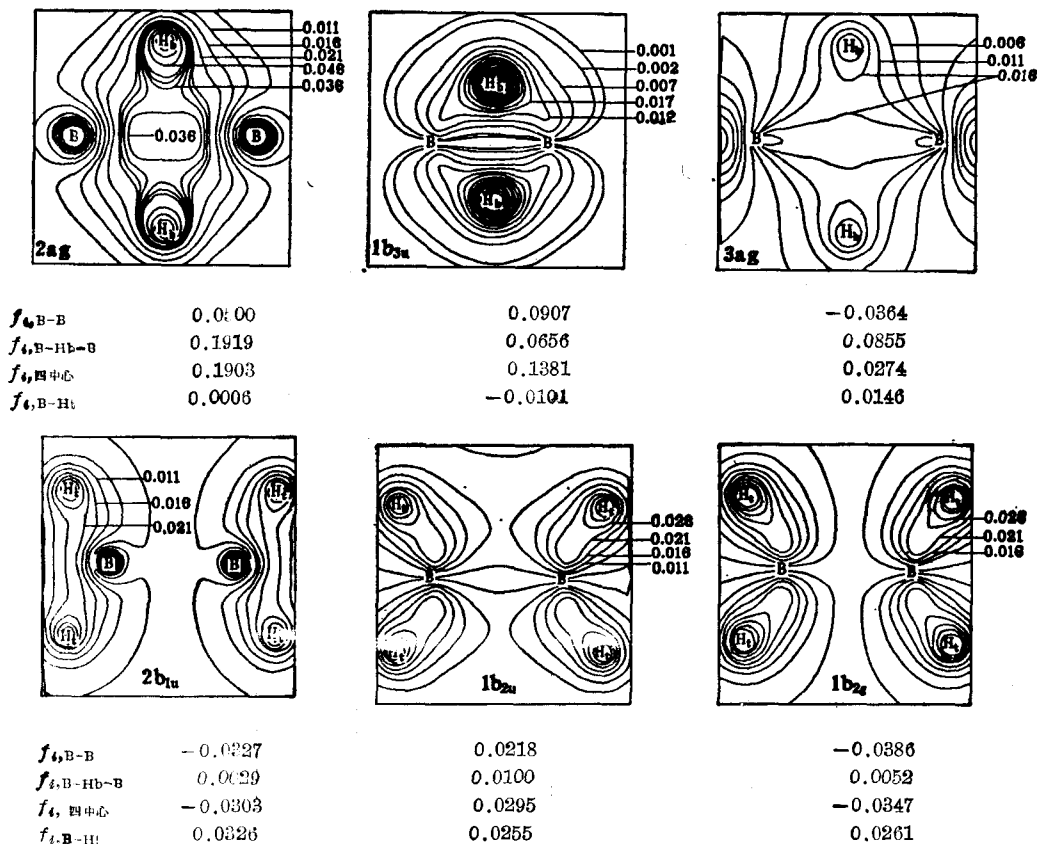


图2 乙硼烷分子价轨道单电子电荷密度等值线图及相应的键强参数值

结合力所作贡献的合理性;更重要的是  $f_{i,A-B}$  还可定量表示,有利于不同化学键性质的比较,当用电荷密度等值线图较难作出恰当判断的一些情况下,则可以  $f_{i,A-B}$  代数值判断之,颇为简便。

由图2及相应的  $f_{i,A-B}$  值又可看出,对  $B-B$ ,  $B-H_b-B$  键,及对四中心键都有重要贡献的主要是  $2a_g$  与  $1b_{3u}$ , 其中尤以  $2a_g$  最为重要,它有明显的四中心性质,

这也说明将  $\begin{matrix} H_b & & H_b \\ & \diagdown & / \\ & B & B \\ & / & \diagdown \\ H_b & & H_b \end{matrix}$  称之为四中心键是恰当的。

总之,键强参数  $f_{i,A-B}$  对促进化学键性质的系统研究,特别是对进一步发展硼烷结构的科学是颇为重要的。

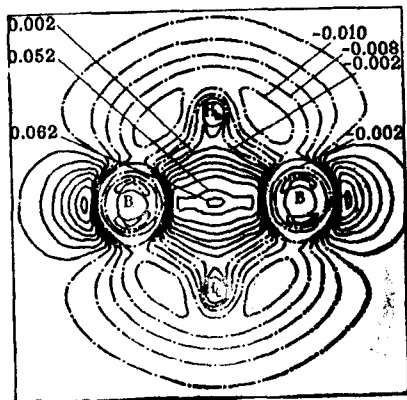


图3 乙硼烷分子差密度等值线图

由图可见,在成键时硼原子的电子是向中心处和两侧迁移,而桥氢的电子则向中心处迁移,致使这四个原子中心处的差密度达  $+0.05 \sim +0.06$  a.u., 而  $B-H_b$  之间却为  $-0.002 \sim -0.006$  a.u., 这进一步说明了关于  $\begin{matrix} H_b & & H_b \\ & \diagdown & / \\ & B & B \\ & / & \diagdown \\ H_b & & H_b \end{matrix}$  四中心键的合理性。

图3是乙硼烷分子在  $\begin{matrix} H_b & & H_b \\ & \diagdown & / \\ & B & B \\ & / & \diagdown \\ H_b & & H_b \end{matrix}$  平面上的差密度等值线图。差密度是指分子的总电荷密度与分子各相应位置上假定是“孤立”原子时的总电荷密度之差值<sup>[12]</sup>。

根据文献[8], 将  $f_{i,A-B}$  对  $i$  求和, 可得到 A—B 键的总键强参数

$$f_{A-B} = \sum_i^{\text{价电子}} f_{i,A-B}$$

注意这里每个价分子轨道中均填有两个电子, 从而可算得

$$f_{B-B} = 0.1098, f_{B-H_b-B} = 0.3610, f_{\text{四中心}} = 0.6407,$$

若按文献[8]的最后两公式, 也可从前二者推求出后者, 计算得到

$$f'_{\text{四中心}} = f_{B-B} + 2 \times f_{B-H_b-B} \times \frac{l_{B-H_b}}{l_{B-B}} = 0.6384$$

式中  $l_{B-H_b}$  与  $l_{B-B}$  分别表示其平衡键长. 从直接由  $f_{i,\text{四中心}}$  求和算得的  $f_{\text{四中心}}$  与上述  $f'_{\text{四中心}}$  相比

较, 相差仅 0.36%. 这正说明  $\begin{array}{c} H_b \\ \diagup \quad \diagdown \\ B \quad \quad B \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_b \end{array}$  四中心键是由相互作用着的一个 B—B 键和两个 B—H<sub>b</sub>—B 键所组成. 在 styx 法<sup>[5]</sup>中则将 B—B 键看成是两个完全独立的三中心键 B—H<sub>b</sub>—B 的共用边, 故用 2002 加以表征. 而从上述讨论表明: 由于电子的波粒二象性, 这两个三中心键因有一共用边的缘故, 已相互作用而“融合”为一个“四中心键”. 这种相互作用亦即 Dewar 所称的  $\sigma$ -共轭效应<sup>[7]</sup>. 现由上述  $f_{\text{四中心}}$  和  $f_{B-B}$ ,  $f_{B-H_b-B}$  键强参数值可比较完全地定量表达该四中心键在强度方面的特点.

## 实验验证及讨论

上述由理论计算得出的有关乙硼烷分子中两个 B—H<sub>b</sub>—B 三中心键通过  $\sigma$ -共轭效应已

融合成一个  $\begin{array}{c} H_b \\ \diagup \quad \diagdown \\ B \quad \quad B \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_b \end{array}$  四中心键的结论, 可由以下实验结果加以验证.

**质子磁共振谱的化学位移** 乙硼烷分子中端氢 H<sub>t</sub> 的化学位移  $\delta_{H_t} = 3.95$  ppm, 而桥氢 H<sub>b</sub> 的化学位移却是  $\delta_{H_b} = -0.53$  ppm<sup>[13]</sup>, 为何相差如此悬殊?

Eaton 等人认为这是因 H<sub>b</sub> 上比 H<sub>t</sub> 集结了更多的电荷, 使得 H<sub>b</sub> 核比 H<sub>t</sub> 核受到更多屏蔽所致<sup>[13]</sup>. 可是, 根据本文的计算结果, H<sub>b</sub> 和 H<sub>t</sub> 上的电子布居数分别为 0.9352 及 0.9099  $e$ , 显然, 这种差别根本不足以说明两者化学位移值会相差如此之大.

若按本文所认为的乙硼烷分子中有  $\begin{array}{c} H_b \\ \diagup \quad \diagdown \\ B \quad \quad B \\ \diagdown \quad \diagup \\ H_b \end{array}$

四中心键形成的观点, 此问题就可迎刃而解. 由于四中心键的环电流, 在外加磁场  $H_0$  作用下, 表现出如图 4 所示的感应磁场各向异性效应, 端氢 H<sub>t</sub> 处的感应磁场与  $H_0$  同向, 为去屏蔽区, 故化学位移  $\delta_{H_t}$  值较大, 而 H<sub>b</sub> 则处于正屏蔽区, 致使  $\delta_{H_b}$  甚至比  $\delta_{TMS}$  还小而表现为负值. 因此,  $\delta_{H_b}$  和  $\delta_{H_t}$  相差悬殊, 且  $\delta_{H_b}$  特别小可作为乙硼烷分子中存在四中心键的有力证明.

为比较乙硼烷某些烷基衍生物的质子磁共振化学位移的情况, 将其  $\delta_{H_t}$  及  $\delta_{H_b}$  列成表 4<sup>[14]</sup>.

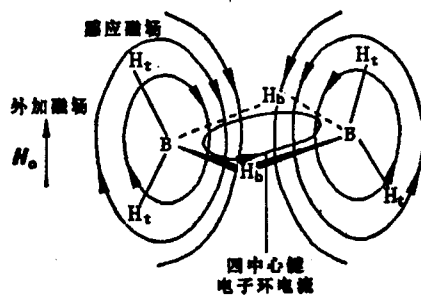
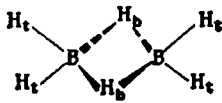
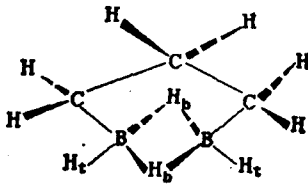
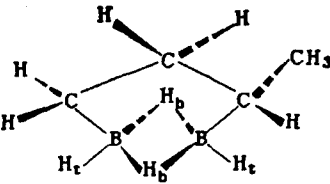
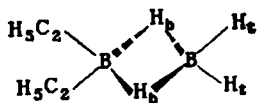


图 4 乙硼烷分子的反磁各向异性效应

表4 乙硼烷及某些烷基衍生物中端氢和桥氢核磁共振化学位移值

乙硼烷及其衍生物分子	乙硼烷		1, 2-三亚甲基乙硼烷	
				
化学位移 (ppm)	$\delta_{Ht}$	3.95	4.03	
	$\delta_{Hb}$	-0.53	0.40	
乙硼烷及其衍生物分子	1, 2-(1'-甲基三亚甲基乙硼烷)		1, 1-二乙基乙硼烷	
				
化学位移 (ppm)	$\delta_{Ht}$	4.00	3.60	
	$\delta_{Hb}$	0.38	-0.10	

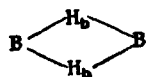
由表可见,不管是什么烷基取代掉端氢,只要有四中心键结构,其  $\delta_{Hb}$  和  $\delta_{Ht}$  的情况都基本与乙硼烷的情况相近. 这就进一步证实了本文的观点.

**热解反应的焓变** 为考察下列热解反应的焓变,凭借我们对  $BH_3$ ,  $B_2H_6$  以及  $B_3H_9$  总能量计算的结果可得:

$$B_2H_6 = 2BH_3 \quad \Delta H_1 = 52.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B_3H_9 = 3BH_3 \quad \Delta H_2 = 13.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中关于  $B_3H_9$  分子,不论是根据 Lipscomb 的 styx 法<sup>[5]</sup>分析得到的 3003 结构,表明没有三硼三中心键而只有叁个氢桥三中心键,且是互相隔离的,不可能彼此作用再形成  $n$  大于 3 的  $n$  中心键;或者是根据我们已优化了的  $B_3H_9$  几何结构,并作出其差密度图,且求算了各种键强参数值,结论也同样是  $B_3H_9$  分子含叁个隔离着的氢桥三中心键(详见下文<sup>[15]</sup>). 设若  $B_2H_6$  分子单独含两个氢桥三中心键,而未因  $\sigma$ -共轭效应组成一个四中心键的话,则  $\Delta H_1$  理应只是  $\Delta H_2$  的三分之二;然而,上述计算结果却反而是  $\Delta H_1$  大,近乎是  $\Delta H_2$  的四倍. 事实上,由原子化能得到的焓变  $\Delta H_1$  的实验值比计算值还要大. 这只能归因于  $B_2H_6$  分子中两个氢桥三中心键之间的相互作用,形成了一个

 四中心键,使其总能量大幅度下降的缘故.

总之,无论是量子化学从头计算法的理论研究,还是一些实验事实,都确实表明了乙硼烷分子中,原先认为的两个氢桥三中心键已通过  $\sigma$ -共轭效应而融合为一个四中心键.

## 参 考 文 献

- [1] Bartel, L. S.; Carroll, B. L., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1135.
- [2] Smith, H. W.; Lipscomb, W. N., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 1060.
- [3] Kachitsu, K., *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 4456.
- [4] Longuet-Higgins, H. C., *Quart. Revs.*, **1957**, *11*, 121.
- [5] Lipscomb, W. N., "*Boron Hydrides*", Benjamin, New York, **1963**.
- [6] Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 2823.
- [7] Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 669.
- [8] 姚 群, 周亚新, 潘道镗, 钮泽富, 化学学报, **1991**, *49*, 949.
- [9] Pan, D.; Liao, M.; Gao, J.; Lin, H., "*VIIIth International Conference on Computer in Chemical Research and Education*", Beijing, **1987**, C-17.
- [10] Brundle, C. R.; Robin, M. B.; Basch, H.; Pinsky, M.; Bond, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3863.
- [11] 唐敖庆, 杨忠志, 李前树, "量子化学", 科学出版社, 北京, **1982**, 第 244 页.
- [12] Levine, I. N., "*Quantum Chemistry*", 2nd. Edn., Allyn and Bacon Inc., London, **1974**, p. 379.
- [13] Eaton, G. R.; Lipscomb, W. N., "*NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds*", Benjamin, New York, **1969**.
- [14] Lindner, H. H.; Onak, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1890.
- [15] 武海顺, 潘道镗, 周伟良, 待发表.

## Studies on the Nature of Chemical Bonds in Boranes

### I. The Four-Center Bond in Diborane

Pan, Dao-Kai Zhou, Wei-Liang\* Wu, Hai-Shun Liu, Yuan-Long

(Chemistry Department, East China Normal University, Shanghai, 200062)

#### Abstract

It is demonstrated by means of quantum-chemical *ab initio* method, with the Dunning's basis set, that, owing to the  $\sigma$ -conjugation effect, the two three-center hydrogen-bridge bonds have been fused into a four-center bond. We may use the total bond strength parameter (BSP) of this four-center bond as a whole and those of its components, B—B and B—H<sub>b</sub>—B, respectively,  $f_{\text{four-center}}=0.6407$ ,  $f_{\text{B-B}}=0.1098$ , and  $f_{\text{B-H}_b\text{-B}}=0.9610$  to express the characteristic properties in strength of this four-center bond rather completely. This theoretical conclusion is shown to be supported by the experimental data of proton magnetic resonance spectra and thermo-chemical method