

# (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 簇合物的结构与化学键\*

武海顺 许小红 张聪杰 张富强

(山西师范大学化学系, 临汾 041004)

**摘要** 用密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311G\* 水平上, 对 (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> (X = C, Si, Ge; R = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) 及合成的先驱化合物 (XN)<sub>2</sub>R<sub>2</sub> 进行几何构型、电子结构、振动频率和化学反应焓变等进行了研究. 结果表明, (RCN)<sub>4</sub> 比 (CNR)<sub>4</sub> 更稳定. 所有簇合物的零点能  $E_{ZP}$  值, R = H 时最小, R = CH<sub>3</sub> 时最大, R 配位原子依次为 C、N 和 O 时,  $E_{ZP}$  值逐渐减小.

**关键词:** (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 立方簇, 密度泛函理论方法, 结构, 化学键

**中图分类号:** O641

自 1964 年 Eaton<sup>[1]</sup> 发现 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 立方烷团簇以来, 因其结构的特殊性而表现出一些特殊的性质, 是高能炸药、火箭推进剂、药物和聚合物科学领域的一类性能优异的新型功能材料, 因而受到物理学家、化学家和材料学家的高度关注. Matsumoto<sup>[2]</sup> 合成了 Si<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, Lukin<sup>[3]</sup> 报导了至今为止含能量高的簇合物 C<sub>8</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, Del Piero<sup>[4]</sup> 合成了以 Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 为骨架的类立方烷系列簇合物 (RAINR)<sub>4</sub>, Veith<sup>[5]</sup> 对 (XNR)<sub>4</sub> (X = Si, Ge, Sn, Pb) 进行了研究, 合成了 Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>N<sub>4</sub>R<sub>4</sub><sup>[6]</sup>, (GeNR)<sub>4</sub><sup>[7]</sup>, (SnNR)<sub>4</sub><sup>[8]</sup>, (PbNR)<sub>4</sub><sup>[9]</sup>, Sn<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>N<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 等许多类立方烷结构簇合物. Chen<sup>[10]</sup> 报导了 (XN)<sub>4</sub> (SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 和 (XN)<sub>4</sub>(2, 6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (X = Ge, Sn, Pb) 的结构与光谱学性质. Allan<sup>[11]</sup> 研究了 (SnN)<sub>4</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub> 和 (SnN)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>4</sub> 的结构. Grigsby<sup>[12]</sup> 报导了 (GeN)<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub>, (SnN)<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> 和 (PbN)<sub>4</sub>Ph<sub>4</sub> 的核磁共振和红外光谱实验结果. Alexey<sup>[13]</sup> 研究了化学气相沉积 (CVD) 中产生的 (ClAlNH)<sub>4</sub> 簇合物的结构和热力学性质. 我们曾用飞行时间质谱和量子化学方法讨论了 (AlN)<sub>4</sub><sup>[14]</sup>、(HAlNH)<sub>4</sub><sup>[15]</sup> 和 (HAlNH)<sub>4</sub><sup>[16]</sup> 簇的结构和稳定性. 对于类立方烷团簇的实验合成与结构表征工作日益增多, 但对立方骨架为 (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 簇合物的电子结构、稳定性和化学键性质的研究尚未见报导. 因此, 本文用密度泛函理论 (DFT), 对

(XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> (X = C, Si, Ge; R = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) 进行了理论研究, 从理论上揭示了这类团簇的结构和稳定性.

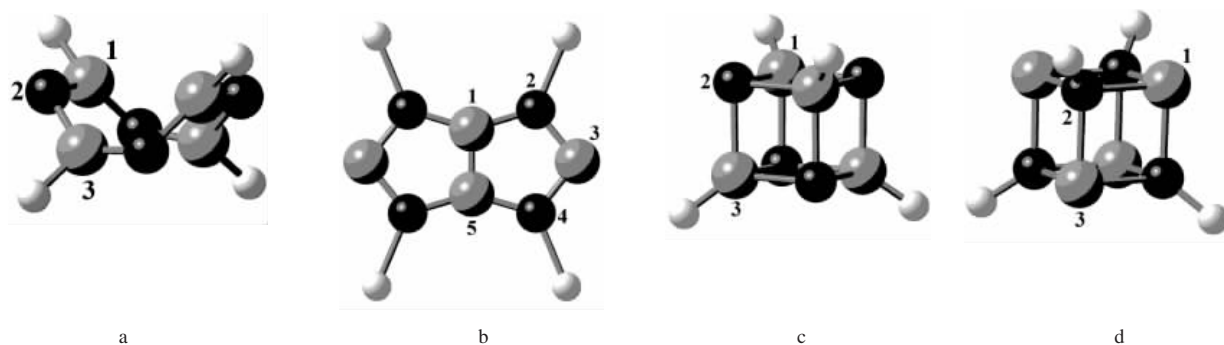
## 1 计算方法

首先选用不考虑电子相关的 HF 方法及 3-21G 6-31G\* 基组, 对 (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> (X = C, Si, Ge; R = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) 及合成的先驱化合物 (XN)<sub>2</sub>R<sub>2</sub> 进行优化计算, 再用考虑了电子相关作用的密度泛函理论 (DFT) 进行结构优化、红外光谱和热力学性质计算. 交换函数选用 Becke 3, 相关函数为 LYP 函数, 所有分子的计算均采用 6-311G\* 的三“Zeta”加极化基组. 全部计算选用 Gaussian-98 程序, 在山西师范大学材料化学研究所 SGI/O2 工作站上完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型

由 B3LYD/6-311G\* 方法优化而得到的 (XN)<sub>4</sub>R<sub>4</sub> 的 22 种簇合物的平衡态几何结构如图 1 所示, 相应的几何结构参数和分子点群列于表 1 中, 由表 1 和图 1a 可见, (RCN)<sub>4</sub> (R = C, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH) 簇的几何构型与 1, 3, 5, 7- 四甲基环辛四烯结构相同, 均为 S<sub>4</sub> 点群对称. C1 - N2 与 C3 - N2 键长随 R 配位元

图 1  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  簇合物的几何构型Fig. 1 The geometries of  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  clustersa)  $(\text{RCN})_4$ , b)  $(\text{CNR})_4$ , c)  $(\text{RXN})_4$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), d)  $(\text{XNR})_4$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ )

素(C, N, O)电负性的增加而缩短, C1-N2 键长变化在 0.1303~0.1293 nm 之间, 显示出明显的双键特征, 而 C3-N2 键长在 0.1390~0.1366 nm 之间变化, 介于单双键之间. 随 R 配位元素由 C 至 O, N-C-N 键角和 C-N-C 键角逐渐增大, N-C-R 键角逐渐减小. 由表 1 和图 1b 可见,  $(\text{CNR})_4$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) 簇合物的骨架结构均为双五元环平面结构, 分子点群分别为  $D_{2h}$  和  $C_{2v}$ .  $(\text{CNR})_4$  簇合物

中还形成了 C1-C5 键, 这是 22 种簇合物中仅有的一类. 与 R 为 H 和  $\text{CH}_3$  相对应, C1-C5 键长分别为 0.1351 和 0.1352 nm; C-N-R 键角分别为 126.6° 和 126.9°, 而 C-N-C 键角分别为 112.0° 和 110.6°. 由表 1 和图 1 中 c, d 可见,  $(\text{RSiN})_4$ 、 $(\text{SiNR})_4$ 、 $(\text{RGeN})_4$  和  $(\text{GeNR})_4$  等 4 种簇合物的骨架结构均为立方体型, 分子点群随 R 的不同而不同, 当 R 为 H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NH}_2$  和 OH 时, 分别为  $T_d$ 、 $D_{2d}$ 、

表 1  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  簇合物的结构参数和分子点群Table 1 The geometries and point group of  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  clusters

Cluster	Piont group	X1-N2/nm	X3-N2/nm	X(N)-R/nm	N-X-N/(°)	X-N-X/(°)	N-X-R/(°)	X-N-R/(°)
$(\text{HCN})_4$	$S_4$	0.1278	0.1390	0.1080	127.2	120.3	114.6	
$(\text{H}_3\text{CCN})_4$	$S_4$	0.1303	0.1390	0.1500	125.0	120.2	114.8	
$(\text{H}_2\text{NCCN})_4$	$S_4$	0.1300	0.1370	0.1360	129.5	121.8	113.4	
$(\text{HOCN})_4$	$S_4$	0.1293	0.1366	0.1338	131.5	122.2	113.1	
$(\text{CNH})_4$	$D_{2h}$	0.1389	0.1378	0.1010	102.6	112.0		126.6
$(\text{CNCH}_3)_4$	$C_{2v}$	0.1389	0.1377	0.1452	104.3	110.6		126.9
$(\text{HSiN})_4$	$T_d$	0.1804	0.1804	0.1470	93.6	86.3	122.7	
$(\text{H}_3\text{CSiN})_4$	$D_{2d}$	0.1808	0.1808	0.1850	93.4	86.4	122.8	
$(\text{H}_2\text{NSiN})_4$	$D_{2d}$	0.1800	0.1801	0.1688	94.8	85.1	120.6	
$(\text{HOSiN})_4$	$D_2$	0.1788	0.1801	0.1620	94.1	85.9	119.6	
$(\text{SiNH})_4$	$T_d$	0.1921	0.1921	0.1013	82.1	97.4		119.8
$(\text{SiNCH}_3)_4$	$D_{2d}$	0.1920	0.1920	0.1473	83.4	96.3		118.7
$(\text{SiNNH}_2)_4$	$D_{2d}$	0.1919	0.1931	0.1453	82.9	96.3		117.1
$(\text{SiNOH})_4$	$D_2$	0.1915	0.1933	0.1438	80.7	99.7		113.3
$(\text{HGeN})_4$	$T_d$	0.1939	0.1939	0.1536	92.7	87.3	123.4	
$(\text{H}_3\text{CGeN})_4$	$D_{2d}$	0.1941	0.1941	0.1947	92.7	87.3	123.4	
$(\text{H}_2\text{NGeN})_4$	$D_{2d}$	0.1940	0.1950	0.1818	94.1	85.9	120.5	
$(\text{HOGeN})_4$	$D_2$	0.1925	0.1942	0.1760	93.7	86.3	120.1	
$(\text{GeNH})_4$	$T_d$	0.2035	0.2035	0.1015	81.0	98.4		119.0
$(\text{GeNCH}_3)_4$	$D_{2d}$	0.2037	0.2037	0.1467	82.3	97.2		118.1
$(\text{GeNNH}_2)_4$	$D_{2d}$	0.2036	0.2050	0.1450	82.1	96.8		116.0
$(\text{GeNOH})_4$	$D_2$	0.2033	0.2056	0.1439	79.7	99.2		111.7

表 2  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  的谐振频率和红外光谱强度\*Table 2 The vibration frequencies and IR of  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  clusters

Cluster	X	$\nu/\text{cm}^{-1}$			
		H	$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	OH
$(\text{RXN})_4$	C	230.4(0)	92.4(0)	76.3(0)	77.5(0)
		1687.8(376)	1691.9(454)	1679.6(992)	1735.4(869)
	Si	408.9(0)	117.3(0)	34.9(0)	54.9(0)
		908.0(439)	907.8(318)	250.9(659)	852.6(773)
Ge	236.0(0)	66.6(0)	42.7(0)	11.6(0)	
	712.5(243)	639.8(215)	514.5(646)	724.7(321)	
$(\text{XNR})_4$	C	94.1(0)	91.1(0)		
		701.7(291)	3037.9(235)		
	Si	305.2(0)	150.7(0)	39.9(0)	121.1(0)
		1054.1(380)	664.4(315)	686.1(441)	698.4(362)
	Ge	170.2(0)	140.8(0)	93.9(0)	127.5(0)
		969.2(205)	563.4(225)	586.9(334)	595.1(226)

\* Intensity of IR in the brace

$D_{2d}$  和  $D_2$ , 键长和键角的变化规律也趋于一致,  $\text{X1-N2}$  和  $\text{X-R}$  或  $\text{N-R}$  键长逐渐减小, 前者减小幅度比后者小得多, 而  $\text{X3-N2}$  键长逐渐增大. 如  $(\text{GeNCH}_3)_4$ 、 $(\text{GeNNH}_2)_4$  和  $(\text{GeNOH})_4$  中的  $\text{Ge1-N2}$  键长分别为 0.2037、0.2036 和 0.2033 nm, 减小幅度仅为 0.0001 和 0.0003 nm; 而  $\text{N-R}$  键长分别为 0.1467、0.1450 和 0.1439 nm, 减小幅度分别为 0.0017 和 0.0011 nm; 而  $\text{Ge3-N2}$  键长分别为 0.2037、0.2050 和 0.2056 nm, 增大幅度分别为 0.0013 和 0.0006 nm. 键角的变化也呈现明显的规律性, 这里不再赘述.

## 2.2 分子振动光谱

用 HF 和 B3LYP 两种方法对  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  立方簇合物的 22 种结构及相应的分子碎片  $(\text{XN})_2\text{R}_2$  进行了谐振频率计算, 得到了最低能量结构的振动频率  $\nu$  和 IR 强度  $I$ . 限于篇幅, 我们只将由 B3LYP/6-311G\* 方法得到的  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  分子的最小振动频率和 IR 强度  $I$  最大值对应的振动频率列于表 2 中.  $\nu$

值最小的振动频率就可以反映所得结构是否存在虚频, 振动强度  $I$  最大值对应的谐振频率可以反映最强吸收峰的位置. 从表 2 可以看出, 22 个结构的最低谐振频率均为正值, 表明所对应的结构为平衡基态.  $\text{R}$  为  $\text{H}$  和  $\text{CH}_3$  对应的最小振动频率均大于  $\text{R}$  为  $\text{NH}_2$  和  $\text{OH}$  的值, 表明实验上合成  $(\text{XN})_4\text{H}_4$  和  $(\text{XN})_4(\text{CH}_3)_4$  比  $(\text{XN})_4(\text{NH}_2)_4$  和  $(\text{XN})_4(\text{OH})_4$  更容易.

## 2.3 簇合物的稳定性

### 2.3.1 总能量、零点能和能隙

表 3 是由 B3LYP/6-311G\* 方法得到的  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  簇合物的总能量、零点能和能隙. 可以看出, 同分异构体  $(\text{RCN})_4$  比  $(\text{CNR})_4$  总能量  $E_T$  低, 表明前者稳定.  $(\text{RSiN})_4$  和  $(\text{SiNR})_4$  比较, 除  $(\text{SiNH})_4$  的  $E_T$  比  $(\text{HSiN})_4$  低以外, 其余结构均为  $(\text{RSiN})_4$  更稳定. 在  $(\text{RGeN})_4$  和  $(\text{GeNR})_4$  中,  $\text{R}$  为  $\text{H}$  和  $\text{CH}_3$  时, 后者  $E_T$  较低;  $\text{R}$  为  $\text{NH}_2$  和  $\text{OH}$  时, 前者  $E_T$  较低. 所有簇合物的  $E_{ZP}$  值,  $\text{R} = \text{H}$  时最小,  $\text{R} = \text{CH}_3$  时最大,  $\text{R}$  配位

表 3  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  簇合物的总能量、零点能和能隙Table 3 The total energy  $E_T$ , zero point energy  $E_{ZP}$  and energy gap  $\Delta E$  of  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  clusters

R	$E_T/\text{a. u.}$			$E_{ZP}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta E/\text{eV}$			
	C	Si	Ge	C	Si	Ge	C	Si	Ge	
$(\text{RXN})_4$	H	-373.86	-1379.63	-8529.45	227.6	157.8	129.1	4.87	6.38	5.36
	$\text{CH}_3$	-531.19	-1537.01	-8686.80	516.8	457.5	435.9	4.98	6.64	5.31
	$\text{NH}_2$	-595.42	-1601.30	-8751.02	408.8	341.8	321.6	5.28	5.71	4.79
	OH	-624.89	-1680.83	-8830.53	281.5	221.8	190.1	4.68	5.36	4.38
$(\text{XNR})_4$	H	-373.80	-1379.67	-8529.67	234.4	187.2	171.4	6.18	4.46	4.46
	$\text{CH}_3$	-531.07	-1536.92	-8585.91	525.2	475.6	460.2	6.15	4.41	4.41

原子依次为 C、N 和 O 时,  $E_{ZP}$  值逐渐减小.

### 2.3.2 焓变 $\Delta H$

考虑如下化学反应的焓变, 就可得到 X-N 化学键的平均键能:



我们对 (1)、(2) 式 22 种反应物进行了 B3LYP/6-311G\* 方法的结构优化, 所得能量进行零点能校正后, 求得相应焓变  $\Delta H$ . 表 4 给出了 (1)、(2) 两式的焓变值, 由表 4 可见, 所有  $\Delta H$  均为负值, 表明化学反应为放热反应.  $(\text{RSiN})_4$  和  $(\text{CNR})_4$  对应的焓变值较大,  $(\text{RCN})_4$  次之,  $(\text{SiNR})_4$  和  $(\text{GeNR})_4$  最小, X 相同的每一类簇合物的焓变值相近, 如  $(\text{RSiN})_4$ , 当 R 为 H、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{NH}_2$  和 OH 时, 分别为 -325.8、-321.2、-320.5 和 -325.6. 表明 Si-N 化学键的强度受 R 的影响较小.

表 4 化学反应的焓变  $\Delta H$

Table 4 The enthalpy variation  $\Delta H$  of the chemical reaction

Process	X	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
		H	$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	OH
(1)	C	-287.0	-243.6	-231.2	-234.1
	Si	-325.8	-321.2	-320.5	-325.6
	Ge	-272.2	-268.6	-256.6	-271.4
(2)	C	-357.0	-321.0		
	Si	-82.4	-75.8	-77.7	-90.7
	Ge	-108.9	-98.1	-94.6	-103.0

### References

- Eaton P E, Cole T W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **86**: 3157
- Matsumoto H, Higuchi K, Kyushin M, Goto M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**: 1354
- Lukin K A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 9591
- Del Piero G, Cesari M, Dozzi G, Mazzei A. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, **129**: 281
- Veith M. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**: 3
- Veith M, Frank W. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 81
- Veith M, Grosser M Z. *Naturforsch.*, **1982**, **B37**: 1375
- Veith M, Sommer M L, Jäger D. *Chem. Ber.*, **1979**, **112**: 2581
- Veith M, Schlemmer G. *Chem. Ber.*, **1982**, **115**: 2141
- Cheu Hong, Ruth A B, Rasika H V D, Marilyn M O, Power P P. *Inorg. Chem.*, **1991**, **30**: 3390
- Allan R E, Beswick M A, Edwards A, Power M A, Rennie M A, Raithby P R, Wright D S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**: 1991
- Grigsby W J, Hascall T, Ellison J J, Olmstead M M, Power P P. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 3254
- Alexey Y T, Holger F B, Henry F S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 5668
- Wu HS, Zhang CJ, Xu XH, Zheng L S, Zhang QE. *Science in China B*, **2000**, **43**(6): 634
- Wu HS, Xu XH, Zhang CJ, Zhang QE. *Chinese Science Bulletin*, **2001**, **46**(9): 713 [武海顺, 许小红, 张聪杰, 张富强, 张乾二. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **2001**, **46**(9): 713]
- Wu H S, Xu X H, Zhang F Q, Jin Z H. *J. Molecular Structure (Theochem)*, **2001**, **542**: 239

## Structure and Chemical Bonding of $(\text{XN})_4\text{R}_4$ Cubic Clusters\*

Wu Hai-Shun Xu Xiao-Hong Zhang Cong-Jie Zhang Fu-Qiang

(Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

**Abstract** Using density function theory (DFT), the geometries, electron structure, vibration frequency and enthalpy variation of the chemical reaction of  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  (X = C, Si, Ge; R = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ , OH) and its precursor compound  $(\text{RXNR})_2$  have been calculated at B3LYP/6-311G\* level. The results show that  $(\text{RCN})_4$  is more stable than  $(\text{CNR})_4$ .  $E_{ZP}$  is the smallest when R = H and the largest as R =  $\text{CH}_3$ , and decreases generally as R is C, N and O.

**Keywords:**  $(\text{XN})_4\text{R}_4$  cubic clusters, Density function theory (DFT) method, Structure, Chemical bond