

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

内含式复合物 $X@(\text{HAlNH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) 的结构和稳定性

张彩云 崔丽亚 武海顺*

(山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004)

摘要: 在研究闭式多面体 $(\text{HAlNH})_{12}$ 簇合物几何构型及稳定性的基础上, 用 DFT 的 B3LYP 方法在 6-31G(d) 的水平上, 对其内含式复合物 $X@(\text{HAlNH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) 进行了构型优化和能量计算, 并讨论了稳定结构的几何构型、自然键轨道(NBO)、振动频率、能量参数及NMR数据与结构的关系. 用 Gaussian 03 的 QST3 方法确定了客体 X 通过笼面 6-元环的迁移过渡态(TS)结构, 并用 IRC 方法对所得 TS 结构进行了验证. 最后得到内含式复合物 $X@(\text{HAlNH})_{12}$ 结构在热力学和动力学上的稳定性信息, 其中复合物 $\text{Ga}^+@(\text{HAlNH})_{12}$ 的结构相对最稳定.

关键词: 结构和稳定性; 包含能; 变构能; 核独立化学位移; 迁移过渡态
中图分类号: O641

Structure and Stability of Endohedral Complexes $X@(\text{HAlNH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$)

ZHANG Cai-Yun CUI Li-Ya WU Hai-Shun*

(Institute of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, Shanxi Province, P. R. China)

Abstract: Based on our previous research work of closo-hedral cluster $(\text{HAlNH})_{12}$, the geometries, natural bond orbital, vibrational frequency, energetic parameters, magnetic shielding constants, and nucleus independent chemical shifts of stable endohedral $X@(\text{HAlNH})_{12}$ complexes ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) were studied at the B3LYP/6-31G(d) level of density functional theory. The transition states (TS) of guest X shifting from the cage center toward a face of six-membered ring were investigated by the QST3 method of Gaussian 03 package and demonstrated with intrinsic reaction coordinate (IRC). It was found that the $X@(\text{HAlNH})_{12}$ complexes ($X=\text{Be, Mg, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) were kinetically stable structures, and the complex $\text{Ga}^+@(\text{HAlNH})_{12}$ was energetically favorable than the other complexes in thermodynamics.

Key Words: Structure and stability; Inclusion energy; Deformation energy; Nucleus independent chemical shifts; Exit transition state

内含式多面体簇合物 $X@A_n$ 的结构在超导、有机铁磁体、非线性光学材料、功能分子开关、核磁造影剂和生物示踪剂等领域有着重要的应用前景^[1,2]. 其中, 金属包含物由于其特殊的性质和诱人的应用前景受到了广泛的关注^[3,4]. 近来, 一些金属^[5,6]或者稀有气体^[7,8]原子掺杂在半径较大的富勒烯结构中的微

观结构也得到了比较深入的研究. Oku 等人在高分辨率的电子显微镜下观察到了 $\text{La}@B_{36}N_{36}$ ^[9]和 $\text{Fe}@B_{36}N_{36}$ ^[10]内含式化合物的存在, 并从理论上预测了它们的电子结构. 目前, 许多笼内金属富勒烯及其同分异构体已被分离纯化出来, 使得它们的结构、物化性质的研究成为可能. Al_mN_n 为磁控反应溅射(MRS)制

Received: October 12, 2007; Revised: November 6, 2007; Published on Web: January 7, 2008.

* Corresponding author. Email: wuhs@mail.sxnu.edu.cn; Tel: +86357-2052468; Fax: +86357-2051375.

国家自然科学基金(20471034)和山西省自然科学基金(2007011028)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

备 AlN 纳米薄膜的先驱中间化合物^[11]. 近年来, 随着对凝聚态物质理论研究的系统和深入以及 AlN 薄膜材料研究的进展, 新的 Al_mN_n ^[12,13]团簇已被发现. Wu 等^[14]对 $(AlN)_n$ ($n=2-41$)团簇研究时发现, 该体系中 T_h 对称性的 $(AlN)_{12}$ 团簇具有相当高的稳定性. 如果将 $(AlN)_{12}$ 笼结构完全氢化, 其氢化反应是一个放热过程^[15] ($\Delta H_h = -2237.478 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 所得氢化物结构 $(HAINH)_{12}(T_h)$ 是一种虚频数为零的稳态结构 ($N_{\text{imag}}=0$), 应更具稳定性. 由于这种簇合物结构对称性高, 笼内空隙较大, 易于嵌入适当的客体 X 而不致引起笼的胀裂, 有望形成一种多面体结构的新材料. 因此, 本文对 $(HAINH)_{12}$ 簇合物及其等构态金属客体内含式复合物 $X@(HAINH)_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) 的结构和稳定性从理论上进行了计算, 所得结果在合成方面可作为有效的目标.

1 计算方法

首先用 DFT 的 B3LYP 方法在 6-31G(d) 基组的水平上, 对簇合物 $(HAINH)_{12}$ 的构型进行优化, 得到具有 T_h 对称性的局域稳态结构, 接着对等构态金属客体 ($X=\text{Be, Mg, Ca, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$) 占据笼的中心位置形成 T_h 构型的内含式结构 $X@(HAINH)_{12}$ 进行了优化, 确定其稳态结构 ($N_{\text{imag}}=0$), 结果如图 1 所示. 然后在 GIAO/B3LYP/6-31G(d) 水平上完成了磁屏蔽常数 (σ) 及核独立化学位移 (NICS) 值等结构参数的计算. 最后用 QST3 方法在 B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/3-21G(d) 和 B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G 基组的水平上, 进一步确定了客体 X 通过笼面 6-元环的迁移过渡态 (TS) 结构, 并用 IRC 方法对所得 TS 结构进行了验证, 全部计算均采用 Gaussian 03 程序^[16].

2 结果与讨论

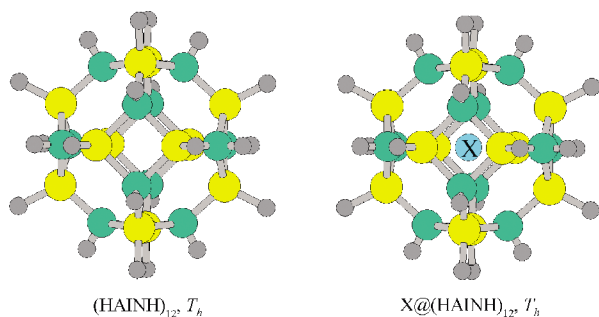


图 1 $(HAINH)_{12}$ 和 $X@(HAINH)_{12}$ 笼的几何构型
Fig.1 Optimized geometric configurations of $(HAINH)_{12}$ and $X@(HAINH)_{12}$ cages

2.1 几何构型与电荷分布

图 1 是 $(HAINH)_{12}$ 和 $X@(HAINH)_{12}$ 复合物 T_h 对称性的几何构型, 相应的自然电荷及几何参数分别列于表 1 和表 2 中. 簇合物 $(HAINH)_{12}$ 是一种稳态的笼状结构 ($N_{\text{imag}}=0$), 其骨架上的 Al 和 N 均以 sp^x ($x=2-4$) 杂化而形成具有多支化度的笼面结构, 由于 Al 属于缺电子原子, 而 N 的电负性又较大, 所以使得复合物 $(HAINH)_{12}$ 具有一定的得电子倾向.

从表 1 中的 q_x 值可看出, 具有 T_h 对称性的内含式复合物, 对于原子系列 ($X=\text{Be, Mg, Zn}$), 客体 X 上的部分电荷 ($<0.5 e$) 发生转移, 笼骨架得到一定的电子, X 客体呈正电性. 这种电荷的转移随着客体 X 原子半径的增大而增大, 结果使电荷重新分布, 其中电负性较大的 N 原子得到一定的负电荷, 电负性较小的 Al 原子也得到部分负电荷, 使正电性略有下降, 而外围 H 所带电荷变化甚微. 对于 +1 价 ($X=\text{Al}^+, \text{Ga}^+$) 系列, Al^+ 和 Ga^+ 均得到了负电荷 ($<0.4 e$), 使正电性降低, 由于笼骨架上的 N 和 Al 也得到一定的负电荷, 其负电性略有增加, 因此可得出, 这种负电荷的转移只能是外围 H 上的负电荷通过笼的骨架而转移到内嵌客体上. 从电荷转移情况看, 无论是 $(HAINH)_{12}$ 笼作为电子接受体, 还是电子给予体, 它

表 1 $(HAINH)_{12}$ 和 $X@(HAINH)_{12}$ 簇合物的自然电荷 $q(e)$ 分布

Table 1 Natural charges $q(e)$ of $(HAINH)_{12}$ and $X@(HAINH)_{12}$ clusters

Cluster	q_x	q_N	q_{Al}	$q_{H(N)}$	$q_{H(Al)}$
$(HAINH)_{12}$	-	-1.730	1.672	0.446	-0.389
$\text{Be}@(HAINH)_{12}$	0.344	-1.747	1.661	0.447	-0.390
$\text{Mg}@(HAINH)_{12}$	0.499	-1.750	1.653	0.445	-0.390
$\text{Zn}@(HAINH)_{12}$	0.475	-1.748	1.650	0.447	-0.388
$\text{Al}^+@(HAINH)_{12}$	0.640	-1.734	1.662	0.462	-0.360
$\text{Ga}^+@(HAINH)_{12}$	0.610	-1.735	1.665	0.464	-0.361

表 2 $(HAINH)_{12}$ 和 $X@(HAINH)_{12}$ 簇合物 (T_h) 的键长 (nm)

Table 2 Bond lengths (nm) of $(HAINH)_{12}$ and $X@(HAINH)_{12}$ clusters (T_h)

Cluster	R_{X-N}	R_{X-Al}	${}^a R_{N-Al}$	${}^b R_{N-Al}$	R_{N-H}	R_{Al-H}
$(HAINH)_{12}$	(0.2970)	(0.3100)	0.1892	0.1949	0.1027	0.1592
$\text{Be}@(HAINH)_{12}$	0.2992	0.3118	0.1903	0.1958	0.1028	0.1591
$\text{Mg}@(HAINH)_{12}$	0.3005	0.3129	0.1910	0.1966	0.1030	0.1590
$\text{Zn}@(HAINH)_{12}$	0.2996	0.3112	0.1905	0.1961	0.1028	0.1591
$\text{Al}^+@(HAINH)_{12}$	0.2957	0.3165	0.1914	0.1968	0.1031	0.1576
$\text{Ga}^+@(HAINH)_{12}$	0.2942	0.3151	0.1903	0.1960	0.1030	0.1576

^athe N—Al bond fusing two 6-ring; ^bthe N—Al bond between a 4-ring and a 6-ring; the numbers in parentheses represent the distance from the cage center to a vertex, N, or Al.

表 3 簇合物的总能量(E_T)、虚频数(N_{imag})、最低振动频率(ν_1)、零点能(ZPE)、能隙(ΔE_g)、包含能(E_{inc})和变构能(E_{def})
 Table 3 Total energy (E_T), number of imaginary frequency (N_{imag}), the first vibrational frequency (ν_1), zero-point energy (ZPE), HOMO-LUMO (ΔE_g), inclusion energy (E_{inc}), and deformation energy (E_{def}) of the clusters

Cluster	ET(a.u.)	N_{imag}	ν_1/cm^{-1}	ZPE(eV)	$\Delta E_g/\text{eV}$	${}^a E_{\text{inc}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	${}^b E_{\text{def}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
(HAINH) ₁₂	-3581.9902	0	140.5	8.11	7.12	-	0.0000
Be@(HAINH) ₁₂	-3596.6119	0	150.2	8.10	4.56	122.6111	3.9843
Mg@(HAINH) ₁₂	-3781.9821	0	152.3	8.06	4.25	229.7317	9.8827
Ca@(HAINH) ₁₂	-4259.3489	3	-110.1	7.86	2.35	468.3901	33.3807
Zn@(HAINH) ₁₂	-5361.0585	0	87.7	8.09	5.58	57.4986	5.3613
Al ⁺ @(HAINH) ₁₂	-3824.0971	0	15.6	8.00	5.38	105.5453	43.5434
Ga ⁺ @(HAINH) ₁₂	-5504.6846	0	97.1	8.06	5.25	-93.4680	39.4022

^a $E_{\text{inc}} = E[\text{X}@\text{(HAINH)}_{12}] - E(\text{X}) - E[\text{(HAINH)}_{12}]$; ^b E_{def} is the deformation energies of cage (HAINH)₁₂ due to X insertion.

与等构态金属客体之间的电荷转移量都不大($<0.5e$)。根据我们前期的工作^[1], 在(HAINH)₁₂笼中增加 $1e - 2e$ 后, (HAINH)₁₂和(HAINH)₁₂²⁻构型(T_h)保持不变, 其相对应的能量(E_T)与(HAINH)₁₂的能量比较, 其增量 ΔE_T 分别为 0.0004 和 0.1086 a.u., 可见增加负电荷使(HAINH)₁₂能量变化甚微, 表明(HAINH)₁₂笼具有一定的储存电的性能。另外, 从键长的变化来看, 随着同族原子或离子半径的增大, X—N 和 X—Al 键长均依次增大, 即笼的骨架胀大。对于骨架上的 N—Al 键, 随着等构态金属客体 X 半径的增大, N—Al 键长略有增大, 但从笼面外围的N(Al)—H键长来看, 其变化甚微, 表明客体 X 与簇合物 (HAINH)₁₂的作用主要是发生在笼内。

2.2 能量参数与稳定性

(HAINH)₁₂簇合物是一种稳态笼状结构($N_{\text{imag}}=0$), 从计算结果(表 3)看出, 当在(HAINH)₁₂笼中嵌入等构态金属客体X(X=Be, Mg, Ca, Zn, Al⁺, Ga⁺)后, 它们的最低振动频率 ν_1 、零点能ZPE、HOMO-LUMO能隙(ΔE_g)值均改变。与(HAINH)₁₂结构相比, 内含式复合物的零点能(ZPE)数值变化不大。由于 HOMO 和 LUMO 的变动, 使得能隙 ΔE_g 值相对于(HAINH)₁₂结构平均降低约 2.56 eV, 能隙的减小, 使电子更容易跃迁, 表明嵌入金属客体可使笼结构产生由半导体向导体方向变化的趋势。Ca@(HAINH)₁₂的能隙最小为2.35 eV, Zn@(HAINH)₁₂的能隙最大为5.58 eV。

除 Ca@(HAINH)₁₂($\nu_1=-110.1 \text{ cm}^{-1}$)复合物外, 其余复合物最低振动频率 ν_1 均为正值, 说明 X@(HAINH)₁₂(X=Be, Mg, Zn, Al⁺, Ga⁺)结构均为位能面上的稳定点, 是稳态结构。由于 Ca 的半径较大, 与笼之间电子云的排斥力大, 所形成的 T_h 对称结构 Ca@(HAINH)₁₂($N_{\text{imag}}=3$)不稳定。为了确定其局域稳定结构, 将 Ca 在笼内其它不同位置的结构进行了全方位的优化和频率分析, 其结果是计算不收敛或虚频数较多, 所以可知 Ca 不能在笼中形成稳定的内含式复合物。同样, 对 Ca⁺@(HAINH)₁₂(T_h)也进行了分析, 由于 Ca⁺的半径还是较大, 虚频数仍为 3, 包含物结构不稳定, 但对于半径较小的 Ca²⁺离子客体, 它的包含物是一种稳态结构, 其虚频数为 0, 可见 Ca 客体不易形成稳态包含物结构主要是由于半径大和与笼之间电子云排斥力大的缘故。

2.2.1 垂直电离势 IP 和电子亲和能 EA

对金属客体原子(X=Be, Mg, Zn)内含式复合物的第一、第二垂直电离势及电子亲和能进行了计算, 并与它们的游离态原子的第一、第二电离势及电子亲和能进行了对比分析, 结果列于表 4 中。对于同一主族元素, 随着半径的增长, Be、Mg 的内含式复合物的电离势越来越小, 其值均小于游离态原子的电离势, Zn 的内含式复合物的电离势同样也小于其游离态原子的电离势, 即得电子能力减弱, 失电子能力增强。另外, 从表 1 和表 4 看出, 由于客体 X(Be,

表 4 垂直电离势(IP)和电子亲和能(EA)
 Table 4 Vertical ionization potential (IP) and electron affinity (EA)

Cluster	IP(eV)						EA(eV)		
	I_1		I_2						
	(atom)	(endo) ^a	(atom)	(endo) ^a	(atom)	(endo) ^a	(atom)	(endo) ^a	
Be@(HAINH) ₁₂	9.322 ^b	9.048	8.106	18.211 ^b	18.605	14.825	-0.5 ^c	-1.486	0.555
Mg@(HAINH) ₁₂	7.646 ^b	7.731	6.471	15.035 ^b	15.456	11.475	-0.4 ^c	-0.754	-0.460
Zn@(HAINH) ₁₂	9.394 ^b	8.947	8.199	17.964 ^b	17.807	14.536	-0.6 ^c	-1.181	-0.275

^athe endohedral structure X@(HAINH)₁₂; ^bfrom Ref.[18]; ^cfrom Ref.[19]

Mg, Zn)向笼骨架上转移了部分电子,其顺序为 Be (0.344 e)<Zn(0.475 e)<Mg(0.499 e), 这样将使得内含式复合物结构得电子的倾向依次减弱,即电子亲和能(EA)的顺序为 Be@ (HAINH)₁₂(0.555 eV)>Zn@ (HAINH)₁₂(-0.275 eV)>Mg@ (HAINH)₁₂(-0.460 eV). 另外,由于电子亲和能(EA)的数值很小或为负值,说明得电子能力很弱或略显为失电子的倾向,这与垂直电离势的分析结果相一致.

2.2.2 包含能 E_{inc}

包含能表示反应 $X+(HAINH)_{12} \rightarrow X@ (HAINH)_{12}$ 过程的能量变化.从表 3 可看出,除 Ga⁺的 E_{inc} 为负值(-93.4680 kJ·mol⁻¹)外,其余均为正值,说明客体 X 嵌入笼中的过程一般需要能量. E_{inc} 为负值,说明客体 X 嵌入笼中的过程可释放能量,使形成的复合物结构趋于稳定.影响包含能 E_{inc} 大小的笼中态效应主要取决于客体 X 的半径.当客体为 Ga⁺时,由于其半径最小,因此,所形成的内含式复合物 Ga⁺@ (HAINH)₁₂ 很稳定,而对于 Be、Mg、Ca、Zn 和 Al⁺客体,在同一系列原子中,随着半径的增大,客体与笼之间电子云的排斥力也增大,使得能量相对升高,因此,从热力学角度考虑,形成的复合物稳定性较低.另外,笼(HAINH)₁₂与客体X之间电子转移较少(<0.5 e),所以,电子得失对包含能 E_{inc} 的影响相对较小.

2.2.3 变构能 E_{def}

笼中态效应是引起骨架胀大(或变构)的主要原因,所引起的变构能(E_{def})可表示为

$$E_{def}=E_{(HAINH)_{12}}(\text{strain})-E_{(HAINH)_{12}}$$

即由于笼中嵌入客体 X 后使笼的径向半径 R_{X-Al} 增大而引起的能量变化.从表 3 可看出,对于第二主族系列原子(Be, Mg),随着半径的增大,变构能增大,其值分别为3.9843、9.8827 kJ·mol⁻¹.而对于+1价系列客体(Al⁺、Ga⁺),由于它们从笼骨架上均获得约0.4 e 的电荷,这样就对笼骨架产生相对较大的影响,所以变构能较大,分别为 43.5434、39.4022 kJ·mol⁻¹.但与 E_{inc} 比较, E_{def} 只构成一小部分的能量释放,而非构成影响热力学和动力学稳定性的主要因素.因此,根据能量参数的分析,从热力学角度考虑,包含能 E_{inc} 是影响稳定性的主要因素,因此可得复合物 X@ (HAINH)₁₂ 结构的稳定性顺序为 Ga⁺@ (HAINH)₁₂>Zn@ (HAINH)₁₂>Al⁺@ (HAINH)₁₂>Be@ (HAINH)₁₂>Mg@ (HAINH)₁₂.

2.3 核独立化学位移(NICS)值与磁屏蔽常数(σ)

表 5 给出了由 B3LYP/6-31G(d)方法计算所得

表 5 复合物(T_h)的核独立化学位移值(NICS)和磁屏蔽常数(σ)

Table 5 Nucleus independent chemical shifts (NICS) and magnetic shielding constants (σ) of complexes(T_h)

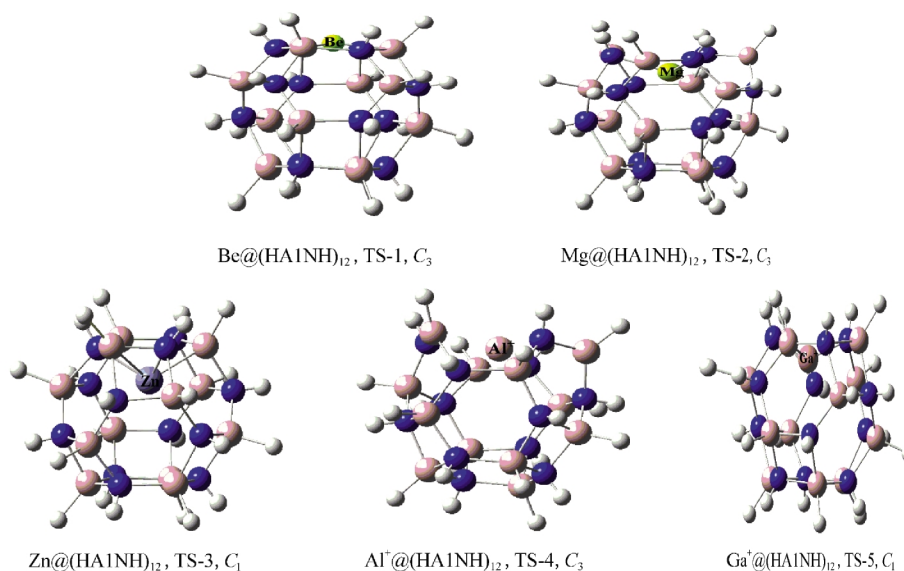
Cluster	NICS ^a		σ		
	4-ring	6-ring	X	Al	N
(HAINH) ₁₂	-4.40	-0.40	(-0.64)	487.38	204.58
Be@ (HAINH) ₁₂	-4.30	0.14	143.30	486.77	203.90
Mg@ (HAINH) ₁₂	-4.19	0.44	689.51	491.32	204.00
Zn@ (HAINH) ₁₂	-4.24	0.25	2363.98	489.32	205.44
Al ⁺ @ (HAINH) ₁₂	-4.18	0.18	737.38	482.78	204.09
Ga ⁺ @ (HAINH) ₁₂	-4.18	0.10	2788.92	483.51	205.20

^aThe NICS values are calculated at the center of a face (0.00) of 4-ring and 6-ring, respectively.

簇合物的各种NMR数据,可作如下分析.由于NICS值对团簇芳香性判定上的一致性^[20-23],在6-31G(d)组的水平上计算了体系的NICS值,其中负值表示芳香性,正值表示反芳香性.在(HAINH)₁₂笼中心位置的NICS值为0.64,无芳香性.而在笼面上四元环和六元环面的中心,有较小的NICS负值(-4.40和-0.40),所以仅有微弱的芳香性,这与骨架分子轨道不存在共轭 π 键是一致的.因为 σ -和 π -型分子轨道的芳香性与环的大小(或环上的原子数)成反比^[24,25],所以四元环上NICS值略高于六元环上的值(表 5),但由于这两种环中仅存在 σ 电子,离域效应较弱,当嵌入等构态金属客体 X 后,随着笼骨架的进一步胀大,6-元环面上的芳香性消失.另外,当在(HAINH)₁₂笼的中心位置嵌入等构态金属客体X后,笼面上的芳香性大小及变化与(HAINH)₁₂笼面上的基本一致,这进一步说明金属客体 X 与簇合物(HAINH)₁₂的作用主要发生在笼内.

磁屏蔽常数(σ)的变化可表示电荷转移的情况,对于自由态 X 原子或离子,它们的 σ 值分别为, Be, 149.58; Mg, 708.13; Zn, 2521.07; Al⁺, 783.74; Ga⁺, 2626.36, 当被嵌入笼的中心位置后,除 Ga⁺外,它们的 σ 值均减小(表 5).相对化学位移(δ)值分别为, δ_{Be} , 6.28; δ_{Mg} , 18.624; δ_{Zn} , 157.09; δ_{Al^+} , 46.36; δ_{Ga^+} , -162.56.正值表明电荷发生了转移,屏蔽减弱,这种变化的顺序与客体 X 原子上电荷转移的多少相一致.另外,在(HAINH)₁₂笼面上,Al 和 N 原子上的 σ 值分别为 487.38 和 204.58,当嵌入等构态金属客体 X 后,虽然 N 与 Al 原子上的负电性增加,但增加数值却很小,所以 σ 值变化不大.

2.4 势能面与迁移过渡态(TS)

图 2 $X@(\text{HAINH})_{12} \rightarrow X+(\text{HAINH})_{12}$ 的迁移过渡态(TS)结构Fig.2 Exit transition state(TS) structures for the $X@(\text{HAINH})_{12} \rightarrow X+(\text{HAINH})_{12}$ reaction

为了获取动力学上的稳定信息,用QST3方法分别在B3LYP/6-31G(d)/B3LYP/3-21G和B3LYP/6-31G(d)/B3LYP/6-31G基组的水平上进行计算,进一步确定了客体X($X=\text{Be, Mg, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$)通过笼面6-元环的迁移过渡态(TS)结构(图2),并用IRC方法对

所得TS结构进行了验证,得到了 $X@(\text{HAINH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$)包含物的迁移势垒,计算结果如表6所示.从数据可看出,包含物分解所需能量(180.8973–339.4778 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)还是较大的,说明包含物 $X@(\text{HAINH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$)结构在动力学方面仍可处于稳定态,在普通(室温)条件下能稳定存在.

表 6 迁移过程各部分的总能量 (E_T)和客体 X 的迁移势垒 (H_{exit})Table 6 Total electronic energies (E_T) of initial (endo), transition state (TS), final structures, and X exit barrier heights (H_{exit})

State(Sym)	E_T (a.u.)	H_{exit}^a /($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Be(endo)(T_h) ^b	-3596.6119	
Be(TS)(C_3) ^c	-3596.4850	333.1766
Be(iso)+(HAINH) ₁₂ ^d	-3596.6586	455.7877
Mg(endo)(T_h)	-3781.9821	
Mg(TS)(C_3)	-3781.8963	225.2683
Mg(iso)+(HAINH) ₁₂	-3782.0696	455.0000
Zn(endo)(T_h)	-5361.0585	
Zn(TS)(C_1)	-5360.9725	225.7934
Zn(iso)+(HAINH) ₁₂	-5361.0804	283.2920
Al ⁺ (endo)(T_h)	-3824.0971	
Al ⁺ (TS)(C_3)	-3823.9678	339.4778
Al ⁺ (iso)+(HAINH) ₁₂	-3824.1373	445.0231
Ga ⁺ (endo)(T_h)	-5504.6846	
Ga ⁺ (TS)(C_1)	-5504.6157	180.8973
Ga ⁺ (iso)+(HAINH) ₁₂	-5504.6490	87.4293

^athe exit barrier heights(H_{exit}) for X expulsion from or insertion in the cage; ^bthe initial state with the endohedral structure $X@(\text{HAINH})_{12}$;

^ctransition state (TS); ^dthe final state in possession of isolated components [$X+(\text{HAINH})_{12}$]

3 结论

(1) (HAINH)₁₂笼结构得电子后形成的(HAINH)₁₂⁻、(HAINH)₁₂²⁻(T_h)复合物是一种稳态结构,由于能量变化甚微,说明(HAINH)₁₂笼具有一定的储存电的性能.

(2) 内含式 $X@(\text{HAINH})_{12}$ ($X=\text{Be, Mg, Zn, Al}^+, \text{Ga}^+$)复合物的基态是客体X处于笼中心位置具有 T_h 对称性的结构,其中 $\text{Ga}^+@(\text{HAINH})_{12}$ 复合物是热力学最稳态结构($E_{\text{inc}}<0$);而对于客体Ca,由于其半径大,与笼的静电作用较强,所以在笼内不能形成稳态的结构.

(3) 根据键参数与NMR数据分析,当客体X嵌入笼中后,笼面上环中心的NICS值基本不变,说明客体X与笼的作用主要发生在笼内,而这种笼中效应主要决定包含能(E_{inc})的大小.

(4) 从能隙(ΔE_g)的变化看出,嵌入客体X后,形成的内含式复合物的能隙值有降低的趋势,能隙的减小,使电子更容易跃迁,表明嵌入金属客体可使笼结构产生由半导体向导体方向变化的趋势.

(5) 根据动力学计算结果, 客体 X 的迁移势垒都较大, 表明内含式 X@ (HAlNH)₁₂ (X=Be, Mg, Zn, Al⁺, Ga⁺) 复合物结构不易分解, 即在普通(室温)条件下可稳定存在.

(6) 对于离子态簇合物结构, 本文仅分析客体的笼中态效应及其稳定性, 如果能进一步考虑到外接匹配离子对结构所产生的影响, 其结果将更具合理性.

References

- 1 Irle, S.; Rubin, Y.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**(4): 680
- 2 Shinohara, H. *Rep. Prog. Phys.*, **2000**, **63**: 843
- 3 Shinohara, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Saito, Y.; Wang, X. D.; Hashizume, T.; Sakurai, T. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(51): 13438
- 4 Miyake, Y.; Suzuki, S.; Kojima, Y.; Kikuchi, K.; Kobayashi, K.; Nagase, S.; Kainosho, M.; Achiba, Y.; Maniwa, Y.; Fisher, K. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(23): 9579
- 5 Laskin, J.; Peres, T.; Khong, A.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Cross, R. J.; Saunders, M.; Bethune, D. S.; de Vries, M. S.; Lifshitz, C. *Int. J. Mass Spectrom.*, **1999**, **185–187**: 61
- 6 Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, **40**(7): 1195
- 7 Saunders, M.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Freedberg, D. I.; Anet, F. A. L. *Nature*, **1994**, **367**: 256
- 8 Saunders, M.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Cross, R. J.; Mroczkowski, S.; Gross, M. L.; Giblin, D. E.; Poreda, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**(5): 2193
- 9 Oku, T.; Kuno, M.; Narita, I. *Diamond. Relat. Mater.*, **2002**, **11**: 940
- 10 Oku, T.; Suganuma, K. *Diamond. Relat. Mater.*, **2001**, **10**: 1205
- 11 Egashira, Y.; Kim, H. J.; Komiyama, H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**(8): 2009
- 12 Zheng, L. S.; Huang, R. B. *Sci. Found. China*, **1998**, **3**: 187
[郑兰荪, 黄荣彬. 中国科学基金, **1998**, **3**: 187]
- 13 Chu, C.; Ong, P. P.; Chen, H. F.; Teo, H. H. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, **137**: 91
- 14 Wu, H. S.; Zhang, F. Q.; Xu, X. H.; Zhang, C. J.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**(1): 204
- 15 Silaghi-Dumitrescu, I.; Lara-Ochoa, F.; Haiduc, I. *J. Mol. Struct. - Theochem*, **1996**, **370**(1): 17
- 16 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03. Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 2003
- 17 Zhang, C. Y.; Wu, H. S. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2005**, **24**(6): 684
[张彩云, 武海顺. 结构化学, **2005**, **24**(6): 684]
- 18 Miessler, G. L.; Tarr, D. A. *Inorganic chemistry*. 3rd ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2004: 671–672
- 19 Bratsch, S. G.; Lagowski, J. J. *Polyhedron.*, **1986**, **5**(11): 1763
- 20 Verevkin, S. P.; Beckhaus, H. D.; Rüchardt, C.; Haag, R.; Kozhushkov, S. I.; Zywiets, T.; de Meijere, A.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**: 11130
- 21 Wang, G. W.; Saunders, M.; Khong, A.; Cross, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 3216
- 22 Charkin, O. P.; Klimenko, N. M.; Moran, D.; Mebel, A. M.; Charkin, D. O.; Schleyer, P. v. R. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**: 6913
- 23 Bühl, M. *Chem. Eur. J.*, **1998**, **4**: 734
- 24 Heine, T.; Schleyer, P. v. R.; Corminboeuf, C.; Seifert, G.; Reviakine, R.; Weber, J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 6470
- 25 Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.*, **2003**, **5**: 865