

5, 6, 7 顶点双取代碳硼烷桥连分子的结构和二阶 NLO 性质

仇永清 陈徽 孙世玲 范洪玲 苏忠民

(东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024. E-mail: qiuyq466@nenu.edu.cn)

摘要 采用密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-31G*方法对 5,6,7 顶点双取代碳硼烷桥连分子几何构型进行优化, 进一步结合有限场(FF)方法, 计算其二阶NLO系数. 结果表明: 5,6,7 顶点双取代碳硼烷桥连分子受推拉电子基的影响, 构型发生一定的变化, 碳硼烷中两个C原子间的距离变长. 碳硼烷中两个C原子取代的位置不同, 影响了分子的稳定性和极化率. 取代基与碳硼烷成键数较低的C原子相连的异构体, 稳定性较好且具有大的极化率. 5,6,7 顶点双取代碳硼烷桥连分子形成一维结构, 有利于分子内电荷转移, 同时电荷转移过程中偶极矩变化较大, 对应体系的二阶NLO系数较大.

关键词 碳硼烷桥连分子 稳定性 二阶 NLO 性质 密度泛函理论(DFT)

用C原子替代BH单元或用CH单元替代BH单元形成的碳硼烷是一类重要的硼烷衍生物, 其构型的典型性以及化学键的特殊性引起了人们的广泛关注^[1-4]. 碳硼烷已在诸多领域得到应用^[5]. 在药物设计方面, 可作为疏水药效团^[6]、抗敏试剂^[7], 进行硼中子捕获治疗^[8-10]以及在分子探测医学中用作分子探测^[11]; 在工业方面以及在合成化学方面也有大量应用^[12]. 最近, 碳硼烷衍生物在薄膜半导体材料上的研究也取得了一定成功. 与此同时, 随着非线性光学(NLO)研究领域的发展和NLO材料在多方面的应用前景, 也使人们对碳硼烷衍生物作为NLO光学材料的研究产生了浓厚的兴趣. 针对碳硼烷的刚性结构及良好的热力学稳定性, Allis等人^[13,14]设计了一系列以 12 顶点双取代碳硼烷为桥连基团的模型分子, 采用半经验方法对其进行构型优化, 计算了它们的二阶NLO系数, 并与典型共轭桥连基团分子进行对比, 得到 12 顶点碳硼烷桥连分子具有较好的NLO活性. 本文以 5, 6 和 7 顶点闭合型双取代碳硼烷^[15]作为桥连基团的模型分子, 对其结构和NLO活性进行计算讨论, 进一步探讨碳硼烷作为桥连基团对分子NLO性质的贡献.

1 计算模型与方法

以 5,6,7 顶点闭合型双取代碳硼烷作为桥连基团, 共轭型五元环为推电子基团, 七元环为拉电子基团,

构成模型分子. 根据碳硼烷中两个C原子取代位置不同, 5 顶点碳硼烷有 3 种异构体: 1,2-C₂B₃H₅, 1,5-C₂B₃H₅ 和 2,3-C₂B₃H₅; 6 顶点碳硼烷有两种异构体: 1,2-C₂B₄H₆ 和 1,6-C₂B₄H₆; 7 顶点碳硼烷有 4 种异构体: 1,2-C₂B₅H₇, 1,7-C₂B₅H₇, 2,3-C₂B₅H₇ 和 2,4-C₂B₅H₇. 同时考虑到推拉电子基团位置的不同, 可得到 10 种不同构型的模型分子. 采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP/6-31G*方法对这些分子进行几何构型优化, 其中 6 个分子优化后得到稳定构型, 列于图 1 中. 结合有限场(FF)方法对具有稳定构型分子的二阶NLO系数进行计算讨论, 全部计算采用Gaussian 03 程序包^[16], 在微机服务器上完成.

2 计算结果及讨论

2.1 碳硼烷桥连分子几何构型和稳定性

采用 DFT B3LYP/6-31G*方法分别对 5, 6, 7 顶点双取代碳硼烷为桥连基团, 以五元环和七元环为推拉电子基团的 10 种异构体进行构型优化. 由于推拉基团的作用以及 C 原子之间的距离相对较小, 以 6, 7 顶点碳硼烷为桥连基团的 1,2 位碳取代异构体没有得到稳定构型; 5 顶点碳硼烷在 2,3 位碳取代的异构体最终优化成 1,5 位置取代的构型, 这样优化得到 6 个具有稳定构型的模型分子, 文中对得到的稳定构型分子的结构和 NLO 性质进行了研究.

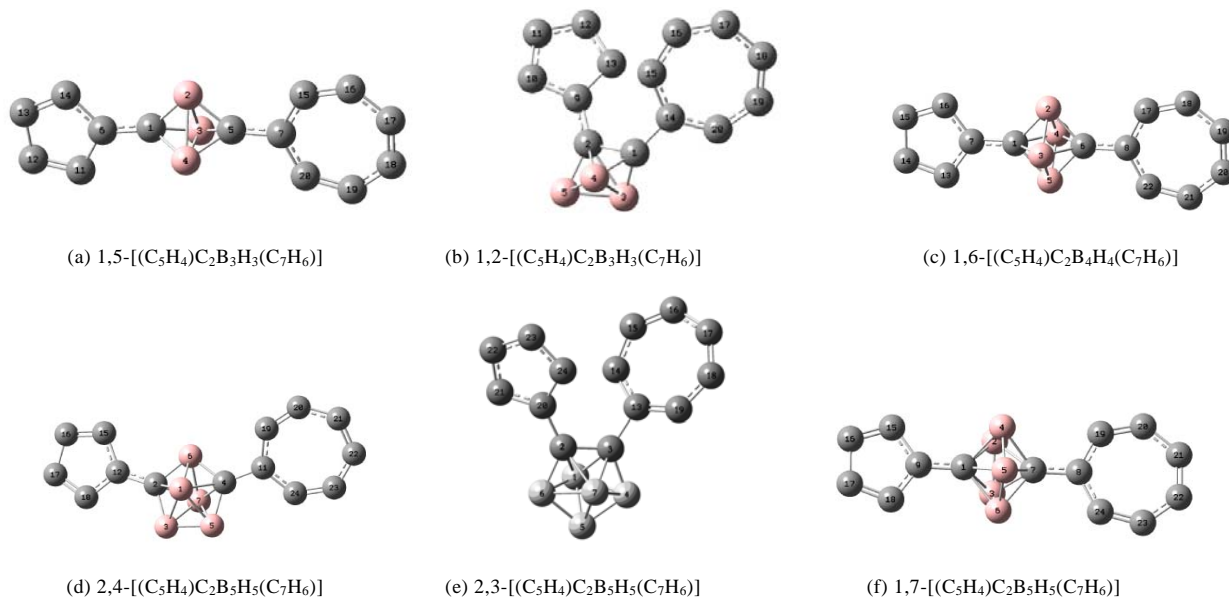


图1 模型分子的骨架构型

表1 6个稳定构型分子的能量及碳原子间的距离

体系	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
能量 (a.u.)	-615.748	-615.697	-641.213	-666.685	-666.671	-666.596
距离 (C—C)/nm	0.23108	0.15363	0.22259	0.24638	0.14882	0.21799

从优化后的结果可知, 5, 6, 7 顶点双取代碳硼烷的骨架构型因为连接推拉电子基团而产生一定的扭曲. 每个构型中的 C—B 键长都比未加取代基团的有所增长, 只有构型(c)中的 C—B 键长缩短. 对于 B—B 键, 除了构型(b)和(f)中的 B—B 键长增加外, 其余构型中的 B—B 键长都变短. 碳硼烷中两个碳之间的距离由于推拉基团的作用而均呈变长的趋势. 同时还可以看出, 构型(a), (c), (d), (f)中推拉电子基团基本在同一直线上, 可看作一维结构; 构型(b)和 (e)中推拉电子基团间有一定的夹角, 可以近似看作为二维结构.

优化得到稳定构型的 6 个异构体, 其总能量列于表 1 中. 由表 1 可知, 以 5, 6 顶点碳硼烷为桥连基团的体系, 最稳定的构型分别是 1,5 和 1,6 取代的异构体; 其中在 5 顶点碳硼烷桥连体系中, 两个 C 原子取代 1,5 位置的异构体其能量相对于 1,2 位置取代的异构体低 $133.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 7 顶点碳硼烷为桥连基团的 3 个异构体中, C 原子取代对位位置的 1,7 碳硼烷体系并不是构型最为稳定的, 而是两个 C 原子在 2,4 位置的碳硼烷桥连体系的构型最为稳定. 对于 7 顶点碳硼烷中桥连体系的碳碳间距离的长短顺序为 $D_{2,3} < D_{1,7} < D_{2,4}$. 由此可以看出, 碳碳间的距离越大, 其能

量相应越低, 表明 C 原子取代位置的不同在一定程度上影响了碳硼烷的相对稳定性. 同时看出, 两个 C 原子取代成键数为 5 的位置比取代成键数为 6 的构型稳定, 说明 C 原子取代低配位数位置的 BH 基团有利于其构型的稳定性.

2.2 碳硼烷桥连分子的偶极距和极化率

偶极矩本身是一个矢量, 其方向规定为从正电荷中心指向负电荷中心. 由计算得到的原子电荷分布可知, 正电荷主要集中在七元环上, 负电荷主要集中在五元环上. 由于偶极矩正比于正负电荷之间的距离, 因此五元环和七元环之间的相对距离影响着体系偶极矩的大小. 表 2 是 6 个碳硼烷桥连分子的偶极矩和极化率的计算值. 构型(b)和(e)呈二维结构, 五、七元环间相对位置较近, 偶极矩小于其他分子. 体系的极化率也随着碳硼烷中碳原子间的距离的增加呈现出增加的趋势, 但极化率与偶极矩的变化不同, 极化率的变化还取决于体系的跃迁矩. 跃迁矩越大, 电子发生跃迁时电荷转移越明显, 其极化率也就越大. 因此, 碳硼烷中 C 原子取代位置的不同, 很大程度上也影响了分子的偶极矩和极化率. 5 顶点碳硼烷桥连分子中, C 原子处于 1,5 位置时, 成键数为 4,

处于其他位置时成键数为 5; 计算表明 1,5 取代碳硼烷桥连分子具有较高的偶极矩和极化率. 在 7 顶点碳硼烷桥连分子中, 1,7 位碳原子的成键数为 6, 其他位置为 5; 计算得到 2,4 取代 7 顶点碳硼烷桥连分子所得的偶极矩和极化率较大, 而 1,7 取代的较小; 2,3 位取代的异构体虽然取代碳原子成键数也为 5, 但由于两个取代基团的相对位置较近, 使其偶极矩及极化率减小. 由此可知, 在 5,6,7 顶点双取代碳硼烷桥连分子中, 与成键数较低的碳原子相连的异构体, 有较大的偶极矩和极化率值.

表 2 6 个稳定构型分子的偶极矩 μ (deb) 和极化率 α ($\times 10^{-23}$ esu)^{a)}

体系	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
μ	8.6747	8.3070	9.0305	10.2956	8.0892	9.0078
α	4.917	3.573	4.572	5.350	3.614	5.097

a) μ : 1 a.u. = 2.5428 deb (1 deb = 3.33564 $\times 10^{-30}$ C · m). α : 1 a.u. = 1.4817 $\times 10^{-25}$ esu = 1.6488 $\times 10^{-41}$ C² · m² · J⁻¹

2.3 碳硼烷桥连分子的二阶 NLO 系数

NLO 效应是研究在强光作用下物质的响应与场强呈现的非线性关系. 对得到稳定构型的 6 个分子, 采用与优化构型相同的方法和基组, 并结合有限场 (FF) 方法, 在外场强度为 0.0010 a.u. 条件下计算得到它们的二阶极化率张量 β_{ijk} , 利用公式(1)计算出它们的二阶 NLO 系数总有效值 β_{tot} , 结果列于表 3 中.

$$\beta_j = \beta_{jjj} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{jii} + 2\beta_{ijj}), \quad i, j = x, y, z. \quad (1)$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}.$$

由表 3 可知, 构型(a), (c), (d), (f)的 β_{tot} 值较大, 且诸分量中 β_{yyy} 远大于其他分量, 由公式(1)计算得到 β_{tot} 的主要成分为 y 轴方向的张量, 这与分子中最高占据分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)等

前线分子轨道(图 2(a))之间的电荷转移方向一致. 这些一维构型中 β 的非对角张量值很小, 说明它们对二阶 NLO 系数贡献很小. 构型(e)推拉电子基团间的夹角较小, 由表 3 可知对 β_{tot} 的其主要贡献来源于 β_{zzz} 分量, 由五元环指向七元环方向, 同样与前线分子轨道(图 2(b))电荷转移的方向一致. 构型(b)是较明显的二维分子(前线分子轨道见图 2(c)), 在七元环和五元环所在的 x 轴和 z 轴方向都有较大的 β 张量, 同时它的 β_{xxz} 和 β_{xzz} 等非对角张量也有较大的值, 但构型(b)和(e)的几何结构中推拉电子基团不在同一直线上, 电荷转移过程中引起的偶极矩变化小于其他 4 个分子, 因此计算出的二阶 NLO 系数较小. 由此表明, 体系前线分子轨道之间的电子跃迁转移对二阶 NLO 系数有较大的影响.

另外与体系的几何构型对照发现, 推电子基团与碳硼烷之间的距离对二阶 NLO 系数也有一定的影响, 推电子基团离桥连基团的距离近, 有利于分子内电荷的转移, 对应体系的二阶 NLO 系数大. 推拉电子基团与成键数多的 C 原子连接时, 推电子基团与碳硼烷之间的距离短, 其二阶 NLO 系数较大.

同时从表 3 看出, 计算的 6 个分子的二阶 NLO 系数在 10^{-29} esu 数量级, 与典型的有机共轭分子 [17,18] 比较, 其二阶 NLO 系数接近; 相对于 12 顶点碳硼烷为桥连基团分子的二阶 NLO 光学系数, 大小也在同一数量级. 因此, 选取 5, 6, 7 顶点碳硼烷为桥连基团, 组成的分子也可表现出较好的二阶 NLO 效应, 可设计为非线性光学体系的桥连基团.

3 结论

通过计算分析 5,6,7 顶点双取代碳硼烷桥连分子的结构和二阶 NLO 性质, 可得出如下结论: (1) 5,6,7 顶点碳硼烷作为桥连基团, 受推拉电子基的影响, 其

表 3 6 个稳定构型分子的二阶 NLO 系数各分量 β_{ijk} 及 β_{tot} ($\times 10^{-30}$ esu)^{a)}

体系	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
β_{xxx}	-9.716	1507.007	-0.322	-0.482	146.494	-1.139
β_{xxy}	-152.246	-194.382	-6.518	3.161	30.864	-29.498
β_{xyy}	-304.381	9.127	1.910	7.323	-34.602	0.980
β_{yyy}	2313.744	-10.809	2040.051	1620.006	1.227	2169.315
β_{xxz}	36.499	-925.802	-0.771	19.944	-196.209	-2.034
β_{yyz}	-146.214	-106.001	3.500	151.534	-24.525	-18.206
β_{xzz}	-2.633	722.730	1.503	-87.156	389.712	0.054
β_{yzz}	-60.433	-66.801	-186.306	26.791	60.222	-172.199
β_{zzz}	-45.240	-643.342	-3.448	26.189	-1154.424	7.016
β_{tot}	1955.574	1156.392	1983.377	1698.051	940.873	2093.845

a) β : 1 a.u. = 8.6392 $\times 10^{-33}$ esu = 3.2064 $\times 10^{-53}$ C³ · m³ · J⁻²

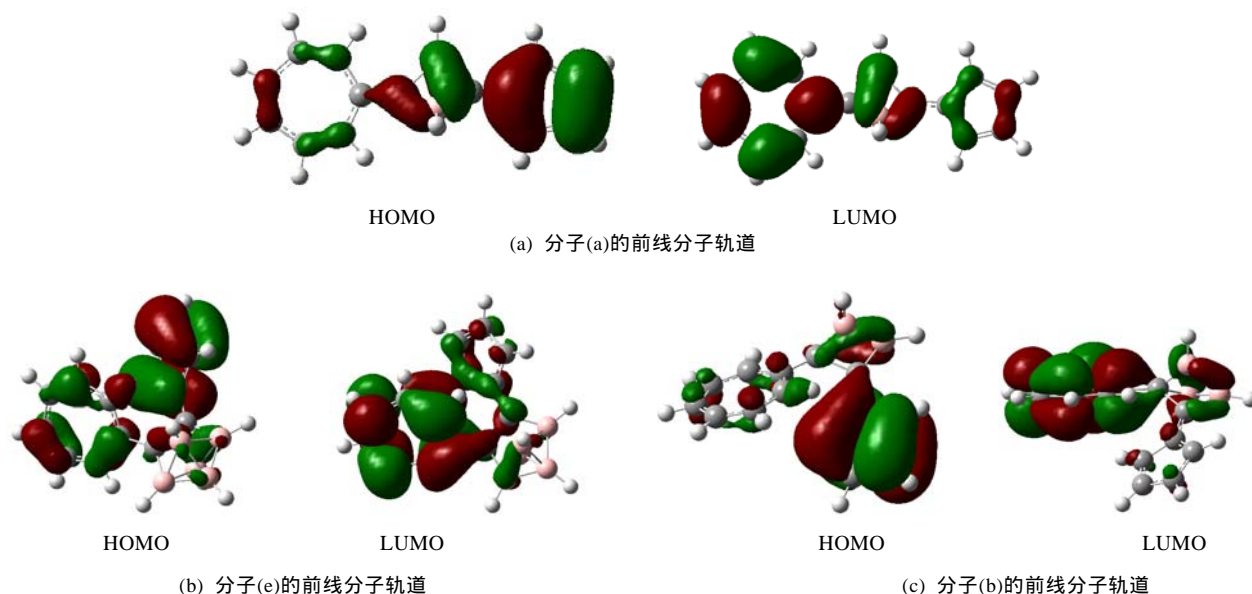


图2 分子的前线分子轨道

构型发生一定的变化, 碳硼烷中两个 C 原子间的距离变长. (2) 碳硼烷中两个 C 原子之间的距离越大, 相应分子的偶极矩越大; C 原子取代的位置不同, 也影响了分子极化率, 取代基与碳硼烷成键数较低的 C 原子相连的异构体, 有较大的极化率. (3) 5, 6, 7 顶点双取代碳硼烷桥连分子形成的一维结构有利于分子内的电荷转移, 同时, 电荷转移过程中偶极矩变化较大, 对应体系的二阶 NLO 系数较大; 形成二维结构的电荷转移过程中偶极矩变化较小, 其二阶 NLO 系数也小.

参 考 文 献

- Ltiets L A. Vibrational spectroscopy of carboranes and parent boranes and its capabilities in carborane chemistry. *Chem Rev*, 1992, 92(2): 279—323 [\[DOI\]](#)
- Zhang M Y, Zhou J W, Yu W Z. A theoretical study on the vibrational spectra of bis(C-p-carboranyl)(C₂B₁₀H₁₁)₂. *J Mol Struct (Theochem)*, 1999, 458(3): 263—267
- Zhang M Y, Zhao Y F. *Ab initio* study on the structural features of icosahedral carboranes containing heteroatoms. *J Mol Struct (Theochem)*, 2001, 554(1): 105—110
- Tian S X. Theoretical study of isoelectronic molecules: B₆H₁₀, 2-CB₃H₉, 2,3-C₂B₄H₈, 2,3,4-C₃B₃H₇, and 2,3,4,5-C₄B₂H₆. *J Phys Chem A*, 2005, 109(29): 6580—6586 [\[DOI\]](#)
- Pati R, Pineda A C, Pandey R, et al. *Ab initio* quantum chemical study of electron transfer in carboranes. *Chem Phys Lett*, 2005, 406(4-6): 483—488 [\[DOI\]](#)
- Endo Y, Ohta K, Yoshimi T, et al. A new application of inorganic-cluster, carboranes for medicinal drug design and molecular construction. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel-Elements*, 2004, 179(4-5): 799—802 [\[DOI\]](#)
- Lesnikowski Z J. Boron clusters—A new entity for DNA-oligonucleotide modification. *Europ J Org Chem*, 2003, (23): 4489—4500
- Franken A, Kilner C A, Kennedy J D. Polyhedral monocarborane chemistry. Carboxylic acid derivatives of the [closo-2-CB₉H₁₀]-anion. *Chem Comm*, 2004, (3): 328—329
- Grimes R N. Boron clusters come of age. *J Chem Educ*, 2004, 81(5): 657—671
- Tjarks W. The use of boron clusters in the rational design of boronated nucleosides for neutron capture therapy of cancer. *J Organometallic Chem*, 2000, 614-615: 37—47 [\[DOI\]](#)
- Endo Y, Yamamoto K, Kagechika H. Utility of boron clusters for drug design. Relation between estrogen receptor binding affinity and hydrophobicity of phenols bearing various types of carboranyl groups. *Bioorg Med Chem Lett*, 2003, 13(22): 4089—4092 [\[DOI\]](#)
- Grimes R N. Potential applications of the boron cluster compounds. *Chem Rev*, 1992, 92(2): 269—278 [\[DOI\]](#)
- Allis D G, Spencer J T. Polyhedral-based nonlinear optical materials. Part 1. Theoretical investigation of some new high nonlinear optical response compounds involving carboranes and charged aromatic donors and acceptors. *J Organometallic Chem*, 2000, 614-615: 309—313 [\[DOI\]](#)
- Allis D G, Spencer J T. Polyhedral-based nonlinear optical materials. 2.1 Theoretical investigation of some new high nonlinear optical response compounds involving polyhedral bridges with charged aromatic donors and acceptors. *Inorg Chem*, 2001, 40(4): 3373—3380 [\[DOI\]](#)
- Salam A, Deleuze M S, Francoic J P. *Ab initio* and density functional theory calculation of the structure and vibrational properties of *n*-vertex closo-carboranes, *n* = 5, 6 and 7. *Chem Phys*, 2001, 271(1): 17—30 [\[DOI\]](#)
- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03. Revision C.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc, 2004
- Meyer F, Marder S R, Piere B M, et al. Electric field modulated nonlinear optical properties of donor-acceptor polyenes: Sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (alpha, beta, and gamma) and bond length alternation. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(23): 10703—10714 [\[DOI\]](#)
- Kanis D R, Ratner M A, Marks T J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects. *Chem Rev*, 1994, 94(1): 195—242 [\[DOI\]](#)