

硼氢及客体二十面体簇合物的结构和稳定性*

张彩云 武海顺

(山西师范大学化学与材料科学学院, 临汾 041004)

摘要 在 $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$)簇合物几何构型及稳定性研究的基础上, 进一步对它的各种内含式和外接式二十面体簇合物($X@B_{12}H_{12}^n$ 和 $XB_{12}H_{12}^n$, $X=H^{0/+}, Li^{0/+}, He, Ne, Be^{0/2+}, Na^+, Mg^{2+}$)进行了优化和计算. 发现在内含式结构 $X@B_{12}H_{12}^n$ 中, 当 $X=Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}$ 时, 构型较稳定; 在外接式结构中, $XB_{12}H_{12}^n$ (C_{3v}) 结构比 $XB_{12}H_{12}^n$ (C_{2v}) 的结构稳定. 通过 IRC 计算, 确定 $XB_{12}H_{12}^n$ (C_{2v}) 是 X 与 $B_{12}H_{12}^n$ 作用生成产物 $XB_{12}H_{12}^n$ (C_{2v}) 的一种过渡态.

关键词: $B_{12}H_{12}^n$ 簇合物, 结构和稳定性, 核独立化学位移, 能隙, 包含能

中图分类号: O641

近年来, 簇合物 B_{12} 和 $B_{12}H_{12}^n$ 的理论^[1-5]和实验^[6-10]研究受到了广泛的关注. 对这些簇合物的研究表明, 如果在其笼内或笼外分别添加原子或离子, 且理论计算表明它们能够稳定存在, 则包含这种客体的多面体结构的新物质或聚合材料可望被合成. 因此, 从理论上研究这些簇合物电子结构的规律性具有重要的意义. $B_{12}H_{12}^n$ 簇合物离子的笼状结构比 B_{12} 的结构更稳定^[11-12]. 为研究这种稳定结构与客体 X 的作用机理, 本文对 $B_{12}H_{12}^n$ 的各种内含式 $X@B_{12}H_{12}^n$ 和外接式 $XB_{12}H_{12}^n$ 的结构进行了优化和能量计算, 并对稳态结构进行了探讨.

1 计算方法

在 B3LYP/6-311G 密度泛函理论的水平上, 对 $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$) 进行结构优化和能量计算, 得出具有 I_h 对称性的 $B_{12}H_{12}^n$ 结构是能量最低态. 然后在该稳态结构的笼内和笼外分别嵌入 $X=H \sim Mg$ 的原子和相应的离子, 进一步优化并预测结构的稳定性. 全部计算均采用 Gaussian 98 程序^[13].

2 结果与讨论

2.1 $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$)

图 1 给出了优化得到的 $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2,$

$-3, -4$)簇合物的几何构型. 所得能量、结构参数以及核独立化学位移 (NICS) 值^[14]列于表 1 中. 从表 1 可知, 当在稳态结构 $B_{12}H_{12}^n$ 中分别填充和移去 1~2 个电子时, 体系的总能量均分别依次升高, 其稳定性顺序为 $B_{12}H_{12}^{2-} > B_{12}H_{12}^- > B_{12}H_{12}^0 > B_{12}H_{12}^{3-} > B_{12}H_{12}^{4-}$. 这一顺序可从 $B_{12}H_{12}^n$ 分子的前线轨道得到说明. 图 2 为 $B_{12}H_{12}^n$ 的 HOMO 和 LUMO 的等值面图. HOMO-34(0.2) ~ HOMO-37(0.2) 是密度值为 0.2 的四重简并分子轨道 (G_u), 其能量为 0.49 eV. 轨道呈中心反对称分布, 电子云集中于每个 B-B-B 构成的三角形结构单元之上, 形成向心式 3-中心键. 而在 B-H 键方向上的电子云密度等于零, 表明 HOMO 对于 B-H 键来说起着非键轨道的作用, 从该轨道中移去电子, 对 B-H 键的强度影响不大. 因此, HOMO 中移去电子的过程则只能发生在笼的

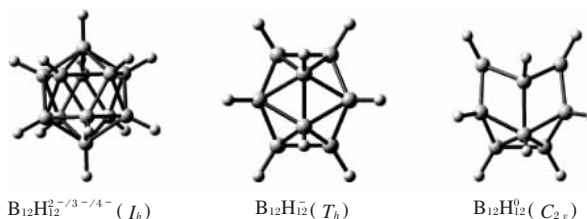


图 1 $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$)簇合物的几何构型

Fig. 1 Geometric configurations of cluster $B_{12}H_{12}^n$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$)

表 1 $B_{12}H_{12}^{n-}$ ($n=0, -1, -2, -3, -4$) 结构的总能量 E_T (a. u.)、零点能 ZPE (eV)、最低振动频率 ω_1 (cm^{-1})、能隙 E_g (eV)、核独立化学位移 NICS、自然电荷 q 和键长 R (nm)

Table 1 Total energies E_T (a. u.), zero-point energies (eV), lowest vibrational frequencies ω_1 (cm^{-1}), energy gaps E_g (eV), nucleus independent chemical shift NICS, natural charges q and bond lengths R (nm) of $B_{12}H_{12}^{n-}$ clusters

Cluster	PG	E_T	ZPE	ω_1	E_g	NICS	R_{B-B}	R_{B-H}	q_B	q_H
$^1B_{12}H_{12}^{2-}$	I_h	-305.67016	4.52	506.4 (H_u)	7.65	-25.04(0.13)	0.1798	0.1199	0.074	-0.24
$^3B_{12}H_{12}^{3-}$	I_h	-305.32760	4.33	509.5 (H_u)	7.23	-29.82(0.14)	0.1789	0.1220	0.185	-0.435
$^1B_{12}H_{12}^{4-}$	I_h	-304.86790	4.15	510.8 (H_u)	1.60	-33.72(0.14)	0.1787	0.1250	0.288	-0.622
$^3B_{12}H_{12}^{-}$	T_h	-305.63602	4.34	213.9 (T_u)	1.92	42.06(1.89)	0.1805*	0.1187*	0.014	-0.097
$^1B_{12}H_{12}^0$	C_{2v}	-305.46483	4.45	283.1 (A_1)	3.89	-11.14(24.35)	0.1837*	0.1181*	-0.048*	0.048*

The number at top left corner is multiplicity. NICS at the geometric centers, number in parentheses is the anisotropy at the geometric centers.
* for the average values

骨架分子轨道上,同时由于 Jahn-Teller 效应,分子构型将会发生畸变而消除简并性,并导致一些 B-B-B 单元的键长增加或断裂,使分子的对称性降低为 T_h 和 C_{2v} . LUMO-38 为非简并分子轨道 (A_g), 图中分别列出了密度为 0.2、0.25 和 0.4 $e \cdot bohr^{-3}$ 的等值面图. LUMO 显示每个 B 原子提供一个垂直于 B_{12} 骨架的 p 轨道,在 B_{12} 笼的内部形成电子云交盖中心. 这种向心式 12-中心键轨道在 $B_{12}H_{12}^{n-}$ 笼中呈全对称分布,而在笼外的各个顶点上, B 与 H 之间具有显著的反键作用,氢原子上有较大的电子云聚集. 因此,当向 LUMO 中填充电子时,电荷将主要分布在笼外的 H 原子上,使 q_H 值变大. 同时由于反键作用,使得 R_{B-H} 增大,而笼略有收缩 (R_{B-B} 减小),总能量 E_T 升高. 表 1 中还列出了核独立化学位移 (NICS) 值,从 $B_{12}H_{12}^{n-}$ ($n = -2, -3, -4$) 的笼结构可看出, NICS 值全为负值,而且笼中心位置的各向异性值也很小,具有较强的芳香性,产生的离域效应使

得整个笼上的电荷分布均匀,键长平均化. 但在 $B_{12}H_{12}^{n-}$ ($n=0, -1$) 结构中,芳香性降低 ($n=0$ 时),甚至为反芳香性 ($n=-1$ 时). 因而,离域效应减弱,最低振动频率 ω_1 和能隙 E_g 值减小,总能量 E_T 值增大.

2.2 $X@B_{12}H_{12}^{n-}$ ($X = H^{0/+}, Li^{0/+}, He, Ne, Be^{0/2+}, Na^+, Mg^{2+}$)

各种内含式结构 $X@B_{12}H_{12}^{n-}$ ($X = H^{0/+}, Li^{0/+}, He, Ne, Be^{0/2+}, Na^+, Mg^{2+}$) 计算的结果列于表 2 中.

在 $B_{12}H_{12}^{n-}$ 稳定结构中,当嵌入原子或离子后,笼胀大, B-B 键距平均增加约 5% 左右,而笼外的 B-H 键距平均减小不到 1%,说明嵌入的中心原子或离子主要与笼的骨架结构发生了作用. 这可从表 2 中的 q_x 值看出:除了 He 和 Ne(电负性所致)几乎未从笼上获得电子外,其余客体均从笼上获得了电子. 由于骨架分子轨道上失去了电子,所以使 B-B 键减弱而变长. 另外,各种内含式结构的 NICS 值

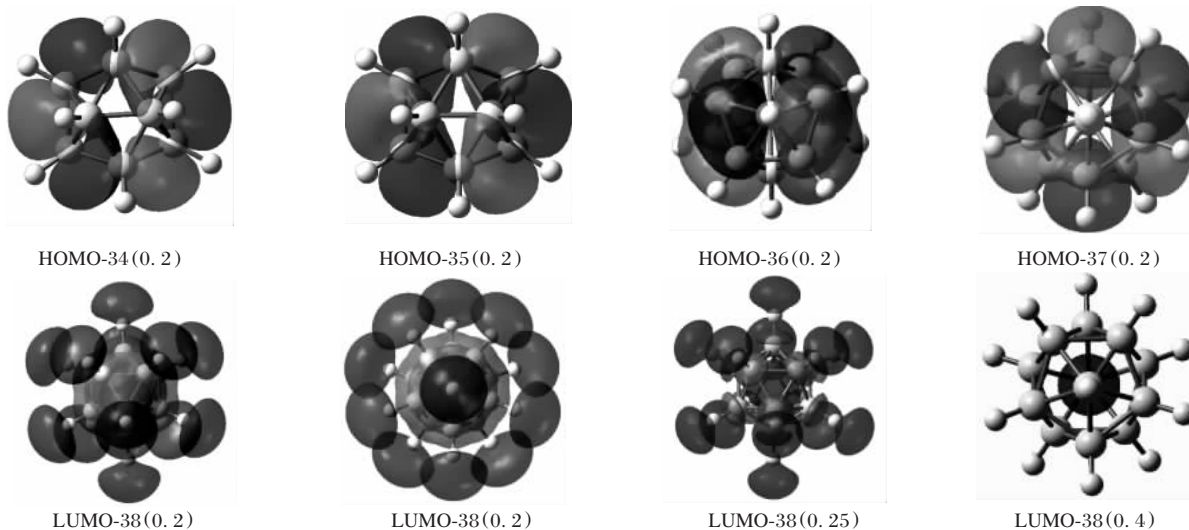


图 2 $B_{12}H_{12}^{n-}$ 簇合物的 HOMO 和 LUMO 的等值面图

Fig. 2 Contour diagram of HOMO and LUMO for $B_{12}H_{12}^{n-}$ clusters

表 2 $X@B_{12}H_{12}^{-}$ (I_h) 结构的总能量 E_T (a. u.), 零点能 ZPE (eV)、最低振动频率 ω_1 (cm^{-1})、能隙 E_g (eV)、键长 R (nm)、中心原子电荷 q_x 、核独立化学位移 NICS 和包含能 E_{inc} ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Table 2 Total energies E_T (a. u.), zero-point energies (eV), lowest vibrational frequencies ω_1 (cm^{-1}), energy gaps E_g (eV), bond lengths R (nm), center atomic charges q_x , nucleus independent chemical shift NICS and inclusion energies E_{inc} ($kJ \cdot mol^{-1}$) of $X@B_{12}H_{12}^{-}$ (I_h) structures

	$-E_T$	ZPE	ω_1	E_g	R_{B-X}	R_{B-B}	R_{B-H}	q_x	NICS	E_{inc}
$^2H@B_{12}H_{12}^{-}$	306.02812	4.61	467.0	6.02	0.1730	0.1826	0.1200	-2.073	-10.21(24.98)	-387.31
$^1H^+@B_{12}H_{12}^{-}$	306.11606	4.46	-1130.6(3)	5.29	0.1440	0.1817	0.1180	0.300	-10.08(25.33)	1177.00
$^3Li@B_{12}H_{12}^{-}$	312.93621	4.56	393.9	6.65	0.1780	0.1879	0.1180	-2.40	-8.26(29.38)	-519.86
$^1Li^+@B_{12}H_{12}^{-}$	313.09023	4.58	395.5	7.43	0.1780	0.1882	0.1180	-1.085	-9.93(24.92)	349.20
$^1He@B_{12}H_{12}^{-}$	308.31862	4.60	421.5	7.42	0.1770	0.1868	0.1190	0.043	-8.69(24.71)	-702.33
$^1Ne@B_{12}H_{12}^{-}$	433.97261	4.15	257.0	7.37	0.1910	0.2016	0.1200	0.161	-8.79(21.52)	-1667.20
$^1Be@B_{12}H_{12}^{-}$	319.96419	4.03	201.8	1.09	0.1780	0.1879	0.1200	-2.932	-12.97(27.67)	-942.78
$^1Be^{2+}@B_{12}H_{12}^{-}$	320.19983	4.51	379.8	8.70	0.1790	0.1883	0.1170	-1.51	-8.84(27.87)	2303.63
$^1Na^+@B_{12}H_{12}^{-}$	467.45613	4.20	211.0	7.21	0.1930	0.2038	0.1180	-0.843	-9.00(22.71)	-749.27
$^1Mg^{2+}@B_{12}H_{12}^{-}$	505.21631	4.20	181.6	7.52	0.1940	0.2043	0.1150	0.049	-8.60(24.05)	831.70

NICS for the points 0.1nm above the unique triangles!; inclusion energy: $E_{inc} = E(X) + E(B_{12}H_{12}^{-}) - E(X@B_{12}H_{12}^{-})$. Other is same as table 1.

均为负值, 与 $B_{12}H_{12}^{-}$ 笼面上的 NICS 值 (-9.64) 比较相差不大, 说明笼面上的芳香性依然存在. 这进一步表明, 嵌入的原子或离子等客体与主体的作用基本上发生在笼内, 且保持 I_h 对称性不变. 从能量的角度考虑, 当嵌入的客体 $X = H, Li, He, Ne, Be$ 和 Na^+ 时, 其内含式结构的 E_{inc} 为负值, 表明这些结构不能稳定存在. 当 X 为 Li^+, Be^{2+} 和 Mg^{2+} 正离子时, E_{inc} 均为正值, E_g 值也较大, 其顺序为 $Be^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$, 与能量 E_T 和 E_{inc} 的变化顺序完全一致, 并能够稳定存在. 但对由 H^+ 所形成的 $H^+@B_{12}H_{12}^{-}$ 结构, 虽然 E_{inc} 为正值, 却不是稳定态 ($N_{img} = 3$), 说明 H^+ 在笼内不易发生质子化作用^[15-16].

2.3 $XB_{12}H_{12}^{-}$ ($X = H^{0+}, Li^{0+}, Be^{0/2+}, Na^+, Mg^{2+}$)

如果嵌入原子或离子束的能量不是很高, 则可停留在 $B_{12}H_{12}^{-}$ 的笼外, 并与之作用而形成外接式 $XB_{12}H_{12}^{-}$ 结构. 由于 $B_{12}H_{12}^{-}$ 结构笼面上的各向异性值不同, 所以原子或离子在笼外不同部位上的结合作用是不同的, 并可形成 C_{2v} 和 C_{3v} 两种不同对称性的异构体 (图 3 所示). 本文对这些外接式结构进行了优化和能量计算, 结果列于表 3 中.

从表 3 中数据可知, 中性原子 H, Li 和 Be 在笼外与 $B_{12}H_{12}^{-}$ 的结合, 从能量角度考虑可以进行, 因结合能 E_b 均为正值, 但却不是稳定态 ($N_{img} = 1$). 这可从本文计算所得未配对电子自旋密度 $S_H =$

0.974, $S_{Li} = 0.980$ 看出: 它们基本保持具有单电子的原子状态, 未能有效成键. 但对于相应的离子态 H^+, Li^+, Be^{2+}, Na^+ 和 Mg^{2+} , 它们可与 $B_{12}H_{12}^{-}$ 笼面上的 B 成键并形成具有单重态的 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{2v}) 和 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{3v}) 结构. 对于同一种客体离子而言, 从 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{2v}) 到 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{3v}), 除 ZPE 数值变化不大外, 其他参量的变化则呈现一定的规律性: E_T 降低, ω_1 增大, E_g 增大, E_b 增大, R_{B-X} 增大, α 减小, q_x 减小 (得电子倾向增大). 基于这些参量变化的一致性, 得出 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{3v}) 结构全部为稳定态 ($N_{img} = 0$); 而 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{2v}) 结构全部为过渡态 ($N_{img} = 1$), 它有可能转化为一种 X 取代 H 的产物结构. 因这种取代产物及其衍生物是稳定存在的^[17-18], 同时也有可能转化为 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{3v}) 的稳态结构. 本文在 B3LYP/6-311G 的水平上, 用 IRC 检验方法, 最后确定了 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{2v}) 是反应物 ($X + B_{12}H_{12}^{-}$) 转化成产物 $XB_{12}H_{12}^{-}$ (C_{3v}) 的一种过渡态.

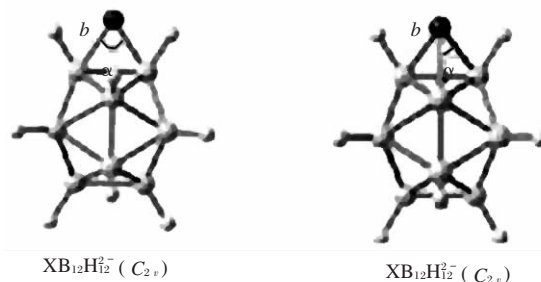


图 3 $XB_{12}H_{12}^{-}$ 簇合物的几何构型与对称性

Fig. 3 Geometry and symmetry of $XB_{12}H_{12}^{-}$ clusters
 b : bond length of B-X, α : angle of B-X-B

表3 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 结构的总能量 E_T (a. u.)、零点能 (eV)、最低振动频率 ω_1 (cm^{-1})、能隙 E_g (eV)、键长 $R_{\text{B}-\text{X}}$ (nm)、键角 α ($^\circ$)、自然电荷 q_x 和结合能 E_b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 3 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ total energies E_T (a. u.), zero-point energies (eV), lowest vibrational frequencies ω_1 (cm^{-1}), gaps E_g (eV), bond lengths $R_{\text{B}-\text{X}}$ (nm), bond angles α ($^\circ$), natural charges q_x and binding energies E_b ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

	PG	E_T	ZPE	ω_1	E_g	$R_{\text{B}-\text{X}}$	α	q_x	E_b
$^2\text{HB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-306.1002	4.59	-123.9 (B_2)	3.46	0.315	33.1	-0.028	259.91
$^2\text{LiB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-313.2180	4.60	-69.4 (B_1)	5.33	0.232	45.4	-0.178	144.43
$^1\text{BeB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-320.3571	4.54	-78.4 (B_2)	3.84	0.275	37.5	-0.166	42.55
$^1\text{H}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-306.2506	4.77	-242.0 (B_1)	6.64	0.133	91.6	0.209	1514.44
$^1\text{Li}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-313.2802	4.63	-171.1 (B_2)	4.30	0.210	50.7	0.650	843.08
$^1\text{Be}^{2+}\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-320.2906	4.64	-250.7 (B_1)	3.48	0.175	65.4	0.298	2572.99
$^1\text{Na}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-468.0431	4.60	-93.1 (B_2)	3.45	0.247	42.9	0.836	745.63
$^1\text{Mg}^{2+}\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{2v}(1)$	-505.6563	4.56	-154.0 (B_2)	1.95	0.219	50.0	1.290	1966.52
$^1\text{H}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{3v}(0)$	-306.2561	4.79	429.9 (E)	7.45	0.141	89.4	0.191	1520.93
$^1\text{Li}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{3v}(0)$	-313.2883	4.64	259.1 (E)	4.55	0.214	49.4	0.562	863.91
$^1\text{Be}^{2+}\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{3v}(0)$	-320.3138	4.67	406.6 (E)	3.82	0.181	60.0	0.163	2587.43
$^1\text{Na}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{3v}(0)$	-468.0486	4.60	147.4 (E)	3.72	0.250	42.2	0.788	769.27
$^1\text{Mg}^{2+}\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$	$C_{3v}(0)$	-505.6715	4.57	216.1 (E)	2.56	0.223	47.9	1.096	2003.26

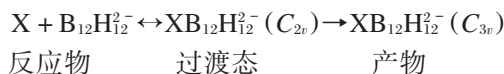
The number at top left corner is multiplicity. Number in parentheses is the number of imaginary frequency.

3 结论

(1) $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 得电子后形成 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{3-}$ 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{4-}$ 结构, 对称性 (I_h) 保持不变, 但能量升高. 失电子后, 部分 B-B 键增长或断裂而形成 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (T_h) 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^0$ (C_{2v}) 的结构, 对称性降低, 能量升高.

(2) 在内含式结构 $\text{X}@\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 中, 当 $\text{X} = \text{Li}^+$ 、 Be^{2+} 和 Mg^{2+} 时, 无论从能量或从结构稳定性分析, 易于嵌入. 而当 $\text{X} = \text{H}$ 、 He 、 Ne 、 Li 、 Be 和 Na^+ 时, 则需较高能量的原子或离子束嵌入.

(3) 当 $\text{X} = \text{H}^+$ 、 Li^+ 、 Be^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 离子时, 可与 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 在笼外结合成 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (C_{3v}) 和 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (C_{2v}) 的外接式结构. 其中 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (C_{3v}) 结构是一种稳定态, $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (C_{2v}) 则是转化成 $\text{XB}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (C_{3v}) 结构的一种过渡态, 其转化反应的过程可表示为



References

- Kawai, R.; Weare, J. H. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*: 1151
- Kato, H.; Yamashita, K.; Morokuma, K. *Bull. Chem. Rev.*, **1991**, *91*: 1035
- Werheit, H.; Kuhlmann, U.; Lundstr, T. On the structural effect of the insertion of carbon atoms in B_{12} icosahedra. In: Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Tsukuba, 1993, 5
- Boustani, I. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *240*: 135; *Phys. Rev. B*, **1997**, *55*: 16426; *Surf. Sci.*, **1997**, *370*: 355; *J. Solid State Chem.*, **1997**, *133*: 182
- Gu, F.; Yang, X.; Tang, A.; Jiao, H.; Schleyer, P. *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*: 203
- Ruatta, S. A.; Hanley, L.; Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*: 226
- Hintz, P. A.; Ruatta, S. A.; Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*: 292
- Hintz, P. A.; Sowa, M. B.; Ruatta, S. A. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*: 6446
- Sowa-Resat, M. B.; Smolanoff, J.; Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*: 9511
- La Placa, S. J.; Roland, P. A.; Wynne, J. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *190*: 163
- Kawai, R.; Weare, J. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *191*: 311
- Hayami, W. *J. Am. Phys. Soc.*, **1999**, *60*: 1523
- Frish, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Pople, J. A. *et al.* Gaussian 98. Revision A. 7. Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1999
- Jiao, H.; Schleyer, P. V. R.; Mo, Y.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*: 7075
- Disch, R. L.; Schulman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*: 3297
- Chen, Z.; Jiao, H. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*: 2075
- Sivaev, I. B.; Sjöberg, S.; Bregadze, V. I.; Gabel, D. *Tetrahedron letters*, **1999**, *40*: 3451
- Bernard, R.; Cornu, D.; Grüner, Bdozol, J. F. *J. Org. Chem.*, **2002**, *657*: 83

Structures and Stabilities of Borane and Guest Species Icosahedral Clusters*

Zhang Cai-Yun Wu Hai-Shun

(School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

Abstract The equilibrium geometries and stabilities of $B_{12}H_{12}^n$ ($n = 0, -1, -2, -3, -4$) clusters are predicted by B3LYP/6-311G computations, at the same level, endo-and exo-icosahedral clusters ($X @ B_{12}H_{12}^2-$ and $XB_{12}H_{12}^2-$, $X = H^{0/+}, Li^{0/+}, He, Ne, Be^{0/2+}, Na^+, Mg^{2+}$) are discussed. It is found that the endo-icosahedral clusters ($X @ B_{12}H_{12}^2-$, $X = Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}$) are energetically favorable than the other exo-icosahedral clusters, and the exo-icosahedral clusters $XB_{12}H_{12}^2-$ (C_{3v}) are more stable than that of $XB_{12}H_{12}^2-$ (C_{2v}) structures, which are demonstrated by a transition state from IRC calculations.

Keywords: $B_{12}H_{12}^2-$ cluster, Structure and stability, Nucleus independent chemical shift (NICS), Energy gap, Inclusion energy

Received: July 16, 2003; Revised: September 8, 2003. Correspondent: Wu Hai-Shun (E-mail: wuhs@dns.sxtu.edu.cn; Tel: 0357-2051375).

* The Project Supported by Education Ministry of China and NSF of Shanxi Province (20011015)

第 9 届全国有机电化学与工业学术会议征文通知

由中国化工学会精细化工专业委员会主办, 厦门大学承办的第 9 届全国有机电化学与工业学术会议, 拟定于 2004 年 12 月在厦门召开. 届时将邀请国内外著名的专家、学者与会并作大会报告, 同时进行专题讨论和学术交流.

会议主题: 交流、展示我国有机电化学近两年在基础研究、应用开发和产业化生产方面的最新进展; 展望、规划 21 新世纪我国有机电化学领域的发展前景.

1. 征文范围: 有机电化学基础研究, 有机电化学生成技术, 有机电化学生工业, 电催化和修饰电极, 有机电分析化学, 有机光电化学, 有机化学电源, 新材料、新技术和绿色化学. 已正式发表或在全国性或国际会议上报告过的论文不予受理.

2. 征文要求: 提交论文的中文详细摘要 (1, 500 ~ 1, 800 字) 两份, 用 A4 复印纸激光打印, 版芯规格为 245 mm × 165 mm. 摘要内容应包括 (按下列顺序编排): 文题 (三号黑体居中); 作者 (四号仿宋居中); 单位 (小四号宋体居中, 含所在省市、邮政编码、联系电话和电子邮址); 论文的创新性, 研究意义与结果 (五号宋体); 关键词和主要参考文献 (自版芯左起, 五号宋体). 文稿中可穿插主要论据的图、表和照片, 图题、图注和表题、表注一律用英文表述. 应征者需向会议提供摘要磁盘 (请用中文 Word 软件录入并生成 ".doc" 文件) 和单位介绍信, 并注明联系人及电话、传真、电子邮址. 稿件也可通过 E-mail 以附件形式传送, 但需另附中文全文, 英文 (不少于 800 字符) 摘要.

3. 收稿地址及联系人: 福建省厦门市思明南路 422 号, 厦门大学化学化工学院 (邮编: 361005), 陈声培收. 信封上请注明 "第 9 届全国有机电化学与工业学术会议征文" 字样.

联系电话: 0592-2180181; 传真: 0592-2180181; E-mail: shpchen@xmu.edu.cn

4. 截稿日期: 2004 年 5 月 30 日, 以邮戳为凭.

筹备组将邀请和组织国内有关专家对应征论文进行评审, 并争取在 2004 年 7 月前将处理意见告知论文作者. 会议召开的具体时间及其它有关事宜将在 2004 年 7 月份第二轮通知中公告. 为开好本次会议欢迎各方同行指导.

中国化工学会精细化工专业委员会
厦门大学
2003 年 11 月