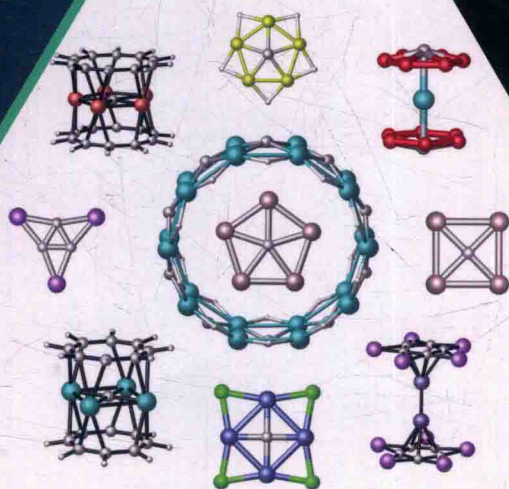


平面多配位碳化合物 理论研究

郭谨昌 著

Theoretical Study on the
Compounds Containing Planar Hypercoordinate Carbons



化学工业出版社

平面多配位碳化合物 理论研究

郭谨昌 著

Theoretical Study on the
Compounds Containing Planar Hypercoordinate Carbons



化学工业出版社

· 北京 ·

本书简要概述了四十多年来国际和国内在平面多配位碳化合物领域的研究进展,主要介绍了平面多配位碳化合物的概念、发展、稳定策略及应用策略预测的结构和性质等,重点总结了作者在平面多配位碳化合物理论研究方面取得的系列成果,包括金属烃平面多配位碳、平面多配位碳过渡金属夹心化合物、平面多配位碳金属链夹心化合物、平面多配位碳金属层夹心化合物、平面多配位碳超碱金属化合物、平面多配位其它原子化合物等。

本书可供高等院校及科研院所计算化学、无机化学等专业的本科生、研究生和相关领域科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

平面多配位碳化合物理论研究 / 郭谨昌著. —北京:
化学工业出版社, 2017.12

ISBN 978-7-122-30937-2

I. ①平… II. ①郭… III. ①碳化合物-研究
IV. ①O613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 272569 号

责任编辑: 李晓红
责任校对: 王 静

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 三河市航远印刷有限公司
装 订: 三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 10¼ 字数 184 千字 2017 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

随着理论方法和计算资源的快速发展,理论化学以其独特的优势受到研究者青睐,成为新型化合物及材料发现和设计的重要推手。长期以来,碳化学由四面体四配位碳、平面三配位碳、直线二配位碳主导,富勒烯、碳纳米管、石墨烯的发现使得碳化学“风景这边独好”,1970年诺贝尔奖得主 Roald Hoffmann 提出平面多配位碳概念,可谓“于无声处听惊雷”,开启了碳化学的又一次革命。

本书主要介绍了平面多配位碳化合物的概念、发展、稳定策略及应用策略预测的平面多配位碳化合物结构和性质等,重点总结了本人近十余年来围绕平面多配位碳化合物理论研究方面独立(及参与)取得的系列成果,主要包括金属烃平面多配位碳、平面多配位碳过渡金属夹心化合物、平面多配位碳金属链夹心化合物、平面多配位碳金属层夹心化合物、平面多配位碳超碱金属化合物、平面多配位其它原子化合物等。这些理论预测的平面多配位碳化合物结构新颖、成键独特,对于推动化学键理论及平面多配位碳化合物研究有着重要意义。

这些研究成果凝结了很多人的辛劳,非常感谢我的硕士及博士生导师山西大学李思殿教授、翟华金教授、吴艳波教授及忻州师范学院任光明教授、苗常青副教授多年来的支持和帮助。全书的策划和内容编排得到我博士后合作导师董川教授的精心指导,在此表示感谢。感谢山西省 1331 工程重点学科建设计划、山西省高等学校科技创新项目(2017170)及中国博士后科学基金第 61 批面上项目(2017M611193)对本书研究工作的大力支持和经费资助。

本书出版得到了化学工业出版社的大力支持,借此机会表示诚挚的谢意。

平面多配位碳化合物研究领域相当宽泛,新的理论和实验成果层出不穷,本书仅介绍了其中部分内容,可谓“管中窥豹,略见一斑”。由于作者水平和时间所限,书中不妥及疏漏之处,敬请专家、学术同行和读者朋友不吝指正。

郭谨昌

2017 年 10 月

于忻州师范学院

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 平面四配位碳稳定策略	2
1.2 一些代表性平面多配位碳化合物	3
1.2.1 首例理论预测的平面四配位碳分子 $C_3H_4Li_2$	3
1.2.2 首例实验合成的平面四配位碳配合物	4
1.2.3 首例气相合成的五原子平面四配位碳团簇 CAI_4^-	5
1.2.4 首例平面五、六配位碳全局极小 $D_{5h} CAI_5^+$ 和 $D_{3h} CO_3Li_3^+$	6
1.2.5 首例平面四配位、五配位、六配位碳二维平面材料	7
参考文献	9
第 2 章 理论基础与研究方法	10
2.1 理论基础	11
2.1.1 分子轨道理论	11
2.1.2 从头算方法	12
2.1.3 密度泛函理论	12
2.1.4 微扰理论	13
2.2 研究方法	13
2.2.1 程序简介	13
2.2.2 结构优化和频率计算	14
2.2.3 异构体全局搜索	14
2.2.4 自然键轨道 (NBO) 分析	15
2.2.5 分子轨道分析	15

2.2.6 适应性自然密度划分	16
2.3 本书所用方法和基组	16
参考文献	17
第3章 过渡金属(卤)烃平面四配位碳、硅、锆化合物	18
3.1 过渡金属烃平面四配位碳化合物 CM_4H_4 ($M=Ni, Pd, Pt$)	18
3.1.1 完美的平面方形结构	19
3.1.2 M-C 共价作用及 M-H-M 三中心键	20
3.1.3 分子轨道(MO)及 AdNDP 分析	21
3.2 红外光谱模拟	22
3.3 含多个平面四配位碳的过渡金属烃化合物	23
3.3.1 拓展策略	24
3.3.2 一维拓展化合物 $C_nM_{2n+2}H_{2n+2}$ ($M=Ni, Pd, Pt$)	25
3.3.3 二维拓展	28
3.4 过渡金属卤烃四配位碳、硅、锆化合物	30
3.4.1 包容性更强的过渡金属卤烃	31
3.4.2 M-X 共价作用及 M-Cl-M 三中心键	34
3.4.3 分子轨道(MO)分析	34
3.4.4 红外光谱模拟	35
3.4.5 热力学稳定性	35
3.5 含多个平面四配位硅、锆的过渡金属卤烃化合物	37
3.5.1 一维拓展化合物 $X_nNi_{2n+2}Cl_{2n+2}$ ($X=Si, Ge; n=2\sim 8$)	37
3.5.2 二维拓展	41
参考文献	42
第4章 平面多配位碳超碱金属化合物	43
4.1 桥氢稳定的平面五配位碳化合物 $CBe_5H_n^{n-4}$ ($n=2\sim 5$)	43
4.1.1 理论设计及表征	44

4.1.2	良好的热力学和新颖的动力学稳定性	48
4.1.3	准平面五配位碳拟碱金属阳离子 CBe_5H_5^+	49
4.2	星状结构的平面五配位碳超碱金属阳离子	50
4.2.1	设计策略	51
4.2.2	星状结构的平面五配位碳化合物	52
4.2.3	成键特征	53
4.2.4	$6\sigma+2\pi$ 双重芳香性	55
4.2.5	热力学和动力学稳定性	56
4.2.6	超碱金属性	56
4.3	平面五配位碳化合物 $\text{CBe}_5\text{Au}_n^{n-4}$ ($n=2\sim5$)、 $\text{CBe}_5\text{Cu}_5^+$ 和 $\text{CBe}_5\text{Ag}_5^+$	59
4.3.1	完美的平面星状结构	60
4.3.2	成键特征	63
4.3.3	动力学稳定性	66
4.3.4	超碱金属性	67
4.4	含三个平面四配位碳、硅、锆的超碱金属阳离子	67
4.4.1	最小的星状结构	67
4.4.2	成键特征	69
4.4.3	良好的热力学和动力学稳定性	71
4.4.4	超碱金属性	71
	参考文献	72

第 5 章 含平面多配位碳配体的过渡金属夹心化合物

5.1	B_6C^{2-} 为配体的平面六配位碳过渡金属夹心化合物	74
5.1.1	完美的夹心结构	74
5.1.2	自然键轨道 (NBO) 及分子轨道 (MO) 分析	77
5.1.3	配体取代反应及反离子效应	78
5.2	含 B_6C^{2-} 的三层及四层过渡金属夹心化合物	79
5.2.1	三层夹心结构	79

5.2.2	自然键轨道 (NBO) 及分子轨道 (MO) 分析	82
5.2.3	红外光谱模拟	83
5.3	C_6Li_6 为配体的平面四配位碳过渡金属夹心化合物	84
5.3.1	完全交错的夹心结构	85
5.3.2	自然键轨道 (NBO) 及分子轨道 (MO) 分析	86
5.3.3	芳香性及稳定性	87
5.3.4	红外光谱模拟	88
5.4	$C_5Li_5^-$ 为配体的锌-锌金属链夹心化合物	89
5.4.1	含锌-锌金属链的夹心结构	89
5.4.2	自然键轨道 (NBO) 及分子轨道分析	90
5.4.3	芳香性及稳定性	92
	参考文献	93

第 6 章 平面多配位碳过渡金属层夹心化合物 95

6.1	$C_8H_8^{2-}$ 及 $C_9H_9^-$ 稳定的平面四配位碳过渡金属层夹心化合物	95
6.1.1	平面四配位碳过渡金属层夹心结构	96
6.1.2	分子轨道 (MO) 分析	98
6.1.3	芳香性及热力学稳定性	98
6.1.4	红外光谱模拟	99
6.2	无机配体 $B_4N_4H_8^-$ 稳定的平面四配位碳过渡金属层夹心化合物	101
6.2.1	$B_4N_4H_8^-$ 稳定的平面四配位碳过渡金属层夹心结构	101
6.2.2	自然键轨道 (NBO) 及分子轨道 (MO) 分析	103
6.2.3	热力学稳定性	105
6.2.4	红外光谱模拟	105
6.3	平面五配位碳、磷过渡金属层夹心化合物	106
6.3.1	完美的 D_{5h} $[(CCu_5)(C_{10}H_{10})_2]^-$ 及 $[(PCu_5)(C_{10}H_{10})_2]$	107
6.3.2	自然键轨道 (NBO) 和分子轨道 (MO) 分析	108
6.3.3	红外光谱模拟	109

参考文献	111
第 7 章 硼环稳定的平面多配位原子化合物	112
7.1 平面多配位硅统一结构模式	112
7.1.1 $B_nE_2Si(CH)_n$ ($E=CH, BH, Si; n=2\sim 5$) 的结构及成键	112
7.1.2 B_nSi_2Si ($n=2\sim 5$)、 $B_nSi_2C^{-/0}$ ($n=2\sim 3$) 的结构及成键	114
7.1.3 $B_nB_2H_2Si$ 、 B_nCBH_2Si 及 $B_nC_2H_2Si$ ($n=2\sim 4$) 的结构及成键	114
7.2 含两个平面多配位硅的 S 形及环形化合物	117
7.2.1 S 形及环形结构	118
7.2.2 成键特征	120
7.3 平面八、九配位 Al 和 Ga 化合物	121
7.3.1 完美的轮状结构	121
7.3.2 自然键轨道 (NBO) 分析	122
7.3.3 分子轨道 (MO) 及芳香性分析	123
7.4 平面九、十配位重金属原子化合物	124
7.4.1 几何结构	124
7.4.2 分子轨道 (MO) 分析	125
7.4.3 自然键轨道 (NBO) 分析	126
参考文献	128
附录	129

第1章 绪论

物质世界异彩纷呈，目前人类已发现、创造的有机及无机化合物多达六千多万种，而且与日俱增，然而如此天量的化合物其实仅由有限的 118 种元素组成，着实令人惊叹。创造奇迹的正是化学键！通常化学键包括共价键、离子键和金属键。作为化学的灵魂，化学键一直受到理论和实验研究者的关注，探索原子新颖成键模式，设计或合成特殊成键化合物成为化学研究者永恒的追求，与此同时，化学键理论内涵及应用范围也被不断拓展和创新。

人们对于非金属原子探针——碳原子的成键特征可谓“情有独钟”，自然也受益匪浅。1857 年，德国有机化学家凯库勒提出了碳的四价学说，1874 年荷兰化学家范特霍夫（Vant Hoff）和法国化学家勒贝尔（Le Bel）分别独立提出碳的四面体构型学说^[1,2]，逐步构建了经典的有机结构理论。此后一百多年，有机化学蓬勃发展，有机饱和烃分子结构均可由碳四面体结构理论做出合理解释。配体原子与碳原子中心结合形成稳定化合物，主要有三种典型方式：乙炔的线型两配位、苯环的三角形三配位和甲烷的四面体四配位。这三种成键方式已经主导碳化学一百余年，是否还有其它非经典配位模式呢？

1968 年，Monkhorst 理论研究不对称碳对映异构体之间进行非断键转化时，发现过渡态中心碳原子与周边基团以平面四配位方式成键^[3]。1970 年，诺贝尔奖得主 Roald Hoffmann 等^[4,5]创造性地提出平面四配位碳概念（planar tetracoordinate carbon），并探讨了平面四配位碳化合物存在的可能性及稳定策略，揭开了平面多配位碳化合物的研究序幕。对于平面多配位碳化合物的探索始于量子化学理论计算。随着新的量化理论和计算方法的稳步发展，以及计算机运算能力的不断增强，理论研究者可以采用严格的量化计算获得与实验结果相媲美的结果，有时甚至比实验结果更准确。此外，Gaussian、ADF、Gamess、NWChem 等量化程序功能的日益强大，从头算和密度泛函等理论方法日益完善，使得理论预测、



Roald Hoffmann

设计平面多配位碳分子对于实验上制备宏观量的产品有着愈加重要的意义。从平面四配位碳概念提出至今四十多年来，理论设计、实验合成、表征含有平面多配位碳的新型化合物成为化学界一个新的研究热点，研究内容和方法不断拓展，相应成果不断积累^[6-13]。

1.1 平面四配位碳稳定策略

经典四面体构型碳的键角为 $109^{\circ}28'$ ，而平面四配位碳 (D_{4h} 对称性) 的键角为 90° ，因此平面四配位碳原子体系因存在较大张力而不易稳定。如图 1-1 所示，在 B3LYP/def2-TZVP 水平上，含平面四配位碳的 D_{4h} 结构有 4 个虚频，且能量比四面体甲烷高 529.51kJ/mol ，这个能差明显大于 C-H 键的解离能 433.44kJ/mol 。如何能够稳定平面四配位碳呢？

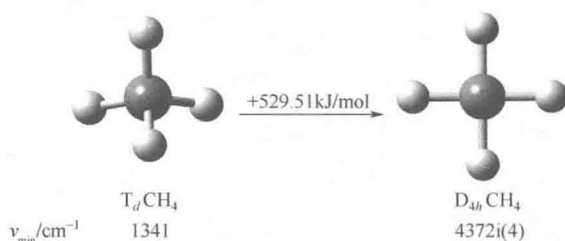


图 1-1 B3LYP/def2-TZVP 水平上甲烷四面体和平面 D_{4h} 两种结构

图 1-2 列出了 $D_{4h}\text{CH}_4$ 的分子轨道：平面甲烷中的 C 原子为 sp^2 杂化，其中两个杂化轨道和两个 H 原子形成二中心二电子 C-H σ 键；另一个空的杂化轨道和 H 原子剩余的电子形成三中心二电子 σ 键；C 原子上剩余的两个价电子以孤对电子的方式占据垂直于分子平面的 $2p_z$ 轨道。平面甲烷分子的成键呈现如下特征：①C-H 键强度与四面体甲烷中的相比较弱；②三中心二电子键的形成主要是 H 原子 1s 电子的贡献，电负性差异使 H 向 C 有明显的电子转移；③平面四配位碳原子的孤对电子占据的 $2p_z$ 轨道比较肥大弥散。

1970 年，Hoffmann 在探讨平面四配位碳化合物稳定性时，提出了电子效应稳定和刚性结构机械稳定两种基本策略^[4]。平面四配位碳可用于面内成键的仅有 HOMO-1、HOMO-2 上的 6 个电子，与形成平面四配位所需的 8 个电子相比明显不足；同时，垂直于分子平面的 HOMO 上却拥有一对电子，达到饱和，因 H 原子没有 $2p_z$ 轨道而未能有效离域，从而使得 $D_{4h}\text{CH}_4$ 不能稳定存在。要想稳定平面四配位碳，我们需要调整其电子分布，具有 σ 供体和 π 受体双重性质的配体正好可以一举两得，在增加面内 σ 电子的同时分散 $2p_z$ 轨道上的电子，即电子效应稳定策略。

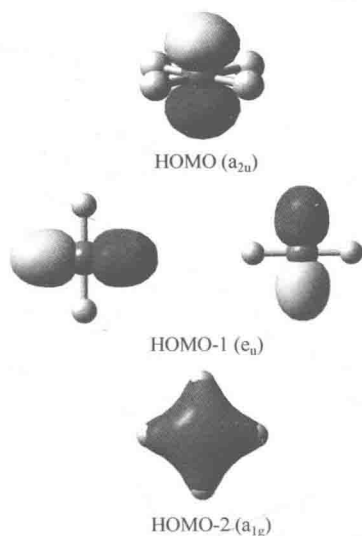


图 1-2 B3LYP/def2-TZVP 水平上平面甲烷的价分子轨道

与之平行，平面四配位碳还可以利用环或者笼状等刚性结构的机械力来稳定，即刚性结构机械稳定策略。

L. Radom^[14]运用这一策略理论设计了系列含平面四配位碳的中性笼状碳氢化物。然而仅利用分子刚性结构稳定平面四配位碳往往仅能得到准平面四配位碳，为弥补这一不足，在系列研究基础上，P. v. R. Schleyer 等提出利用刚性结构稳定平面四配位碳时应辅之相应的电子效应，这样使平面四配位碳能够完全平面化，即刚性结构电子补偿稳定策略^[15]。



P. v. R. Schleyer

借助这些稳定策略，人们理论设计、预测了大量平面多配位碳化合物及材料。

1.2 一些代表性平面多配位碳化合物

1.2.1 首例理论预测的平面四配位碳分子 $C_3H_4Li_2$

1976 年，P. v. R. Schleyer 课题组采用两个金属 Li 原子替代环丙烷一个碳原子上的两个 H，在 RHF/STO-3G 水平上预测了第一个稳定的平面四配位碳(ptC)分子 $C_3H_4Li_2$ ^[16]。受当时计算条件所限，理论方法及基组并不严格。为了解其成键特征，我们在 B3LYP/def2-TZVP 水平上重新优化了该结构。图 1-3 列出了 C_{2v} $C_3H_4Li_2$ 的优化结构及 HOMO 轨道。

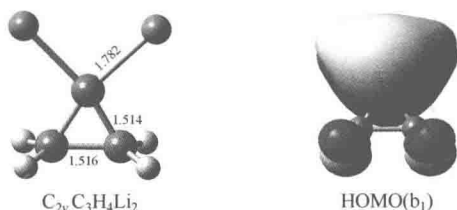


图 1-3 B3LYP/def2-TZVP 水平上 $C_{2v} C_3H_4Li_2$ 优化结构及 HOMO 轨道

振动频率分析揭示 $C_{2v} C_3H_4Li_2$ 为势能面上的真正极小, $ptC-Li$ 之间韦伯键级为 0.38, 表明主要为离子键作用, 同时还有部分共价键存在。 ptC 携带的电荷为 $-1.23|e|$, 总键级为 2.96, 进一步验证其与 Li 原子之间主要为离子键。平面四配位分子 $C_{2v} C_3H_4Li_2$ 结构和成键简单, 但它作为首例理论预测的平面四配位碳分子, 受到学界的广泛关注, 开启了平面四配位碳化合物理论研究的大门。

1.2.2 首例实验合成的平面四配位碳配合物

1977 年, F. A. Cotton 等^[17]制备并用 X 射线测定了 $V_2[C_6H_3(OCH_3)_2]_4 \cdot 2THF$ 晶体结构, 发现和 V 相连的苯环上的两个碳原子所成的键在同一平面, 即为平面四配位碳(如图 1-4 所示)。当时 F. A. Cotton 等人主要关注该化合物中的 $V-V$ 键, 并没有探讨其中的平面四配位碳, 但这仍是第一个实验室制备的含有平面四配位碳的有机金属配合物分子。1981 年, H. Schori、B. B. Patil 和 R. Keese 用 MINDO-III 和 MNDO-calculation 对 $V_2[C_6H_3(OCH_3)_2]_4 \cdot 2THF$ ^[18]中存在的平面四配位碳做了理论探讨。由于平面四配位碳不易稳定, 平面四配位碳有机金属配合物 $V_2[C_6H_3(OCH_3)_2]_4 \cdot 2THF$ 的合成成为人们实验研究平面四配位碳化合物提供了新的思路。

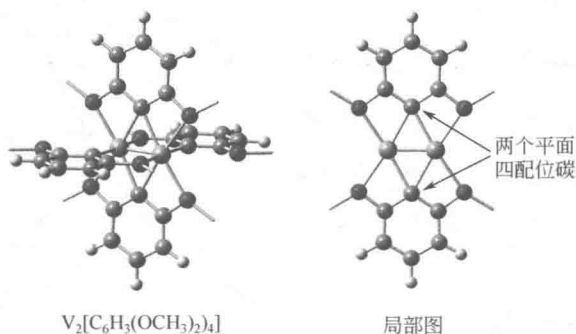


图 1-4 含两个平面四配位碳的 $V_2[C_6H_3(OCH_3)_2]_4$ 的结构

1.2.3 首例气相合成的五原子平面四配位碳团簇 CAI_4^-

对于新颖平面四配位碳体系的研究，早期主要集中于团簇。1999 年，Lai-Sheng Wang 课题组与 A. I. Boldyrev 课题组合作采用光电子能谱实验结合密度泛函理论计算的方法确证了 CAI_4^- 团簇的基态结构，发现 C 原子处于四个 Al 原子形成的正方形中心，为平面四配位碳^[19]。在 B3LYP/def2-TZVP 水平上，具有完美 D_{4h} 对称性的 CAI_4^- 最小振动频率为 52cm^{-1} ，C-Al 键长为 $1.984\text{\AA}$ ，Al-Al 键长为 $2.806\text{\AA}$ 。值得一提的是， CAI_4^- 增加一个电子则得到具有 18 电子的 CAI_4^{2-} ，其钠盐 NaAl_4C^- 及与其等电子的五原子团簇 CAI_3Si^- 、 CAI_3Ge^- 的光电子能谱随后于 2000 年被美国太平洋西北国家实验室 Lai-Sheng Wang 课题组报道^[20,21]。 CAI_4^- 和 NaAl_4C^- 的光电子能谱见图 1-5。Lai-Sheng Wang（王来生）是国际顶尖的物理、化学家，现为美国布朗大学教授。有趣的是，与 CAI_4^{2-} 等电子的 CSi_2Al_2 早在 1991 年就被 Schleyer 和 Boldyrev 合作报道^[22]。 CAI_4^- 等五原子平面四配位碳团簇光电子能谱的成功测定，开辟了一条理论和实验结合确定新颖平面多配位碳团簇结构的新途径，从而进一步激发了理论研究者设计新颖平面多配位碳团簇的热情。



Lai-Sheng Wang



A. I. Boldyrev

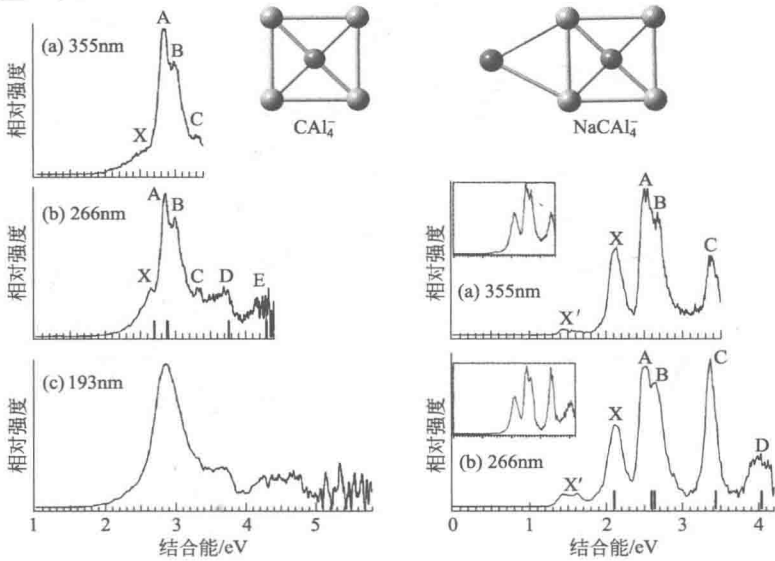


图 1-5 CAI_4^- 和 NaAl_4C^- 的光电子能谱

1.2.4 首例平面五、六配位碳全局极小 D_{5h} CAl_5^+ 和 D_{3h} CO_3Li_3^+

传统的碳原子最多可以形成四键，而平面多配位碳由于特殊的成键形式而可以同时和四个以上的原子成键。2000—2001 年 Schleyer 课题组连续在 “*Science*” 上报道了理论预测的平面六配位 (D_{6h} B_6C^{2-}) 及平面五配位碳 (C_{2v} $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{C}$) 系列化合物^[23,24]。 B_6C^{2-} 和苯环类似，具有 6 个 π 电子，同时他们还预测了平面七配位碳团簇 B_7C^- 团簇。但遗憾的是，这些预测的平面五、六、七配位碳新颖体系并非基态结构。2007—2008 年，Boldyrev 和 L.-S. Wang 采用从头算和光电子能谱实验相结合的方法确定了 B_6C^{2-} 、 B_7C^- 的全局极小结构^[25,26]，而含平面六、七配位碳的 D_{6h} CB_6^{2-} 、 D_{7h} CB_7^- 仅为高能量局域极小，见图 1-6。由于计算条件所限，早期理论预测的绝大多数平面多配位碳化合物不是体系的全局极小结构，只是局域极小。然而， CB_6^{2-} 、 CB_7^- 团簇的报道让研究者开始注重平面多配位碳化合物的全局极小，因为只有全局极小才最有可能被气相光电子能谱实验表征。2008 年，美国内布拉斯加大学林肯分校的物理学家 Xiao-Cheng Zeng(曾晓成)与 Schleyer 等人合作理论预测了第一个平面五配位碳全局极小团簇 D_{5h} Al_5C^+ ^[27]，其与 D_{4h} CAl_4^{2-} 为等电子体。我们在 B3LYP/def2-TZVP 基组水平上重新优化了 D_{5h} Al_5C^+ 。C-Al 键长为 2.100Å，Al-Al 键长为 2.468Å，与 CAl_4^- 相比，C-Al 键略变长，而 Al-Al 键略变短。C、Al 原子携带的电荷分别为 -2.67|e| 及 0.73|e|， Al_5C^+ 团簇整体具有芳香性。平面五配位碳全局极小团簇 D_{5h} Al_5C^+ 的发现对理论研究者研究平面多配位体系提出了更高的要求，但唯有如此，设计出的团簇才更容易被光电子能谱或其它气相谱学实验证实。

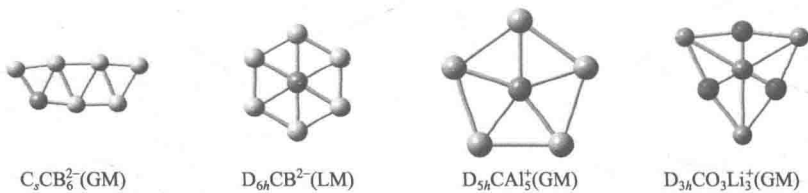


图 1-6 D_{6h} CB_6^{2-} 及其全局极小，以及平面五、六配位碳全局极小 D_{5h} Al_5C^+ 和 D_{3h} CO_3Li_3^+

对于平面六配位碳团簇，文献报道得较少。稳定平面六配位碳，需要 C 原子和周边配体原子几何尺寸和电子结构的良好匹配，但和 C 原子尺寸接近电子结构又匹配的原子很有限。尽管理论设计的平面六配位碳团簇 D_{6h} CB_6^{2-} 具有芳香性，但其能量上并不占优，光电子能谱实验无法检测到，硼碳团簇中硼原子“喜欢”占据中心，而碳原子宁愿“靠边”。虽然理论研究者在 CB_6^{2-} 基础上拓展设计了一些平面六配位碳体系，但也都是局域极小。二元团簇全局极小结构中似乎不可能

含平面六配位碳，三元团簇或许是一个较好的选择。含平面六配位碳的全局极小团簇目前只有山西大学吴艳波等人报道的 D_{3h} CO_3Li_3^+ ，与其等电子的 D_{3h} CN_3Be_3^+ 为动力学稳定的局域极小^[28,29]。 D_{3h} CO_3Li_3^+ 中，C 原子与 O 原子之间主要为共价键作用，Li 原子的电子基本被电负性大的 O 原子夺去，在 B3LYP/def2-TZVP 理论水平上，Li 原子携带的电荷为 $0.94|e|$ ，C-Li 之间的距离为 $2.188\text{\AA}$ ，虽然有点长，但中心碳原子仍应看作平面六配位。

1.2.5 首例平面四配位、五配位、六配位碳二维平面材料

含一个及多个平面多配位碳体系的成功设计或发现，使人们得以进一步将其拓展至平面四、五、六配位碳二维平面材料。2008 年，陕西师范大学的张聪杰和厦门大学的曹泽星课题组合作，以 $\text{C}_3\text{B}_2\text{H}_4$ 为结构单元，理论设计了含平面四配位碳的“锯齿形”硼-碳二元纳米带和纳米管 [如图 1-7 (a) 所示]^[30]。2009 年，美国内布拉斯加大学林肯分校的华裔物理学家 Xiao-Cheng Zeng (曾晓成) 课题组采用第一性原理方法理论预测了含平面四配位碳的 B_2C 类石墨烯、纳米管、纳米带等二维无机材料的结构和性质^[31]。与碳石墨烯相类似，单原子厚度的 B_2C 类石墨烯具有良好的稳定性。值得一提的是，平面 B_2C 类石墨烯卷曲即可得到系列单壁富电子性质的 B_2C 纳米管 [如图 1-7 (b) 所示]。同时，如果平面 B_2C 类石

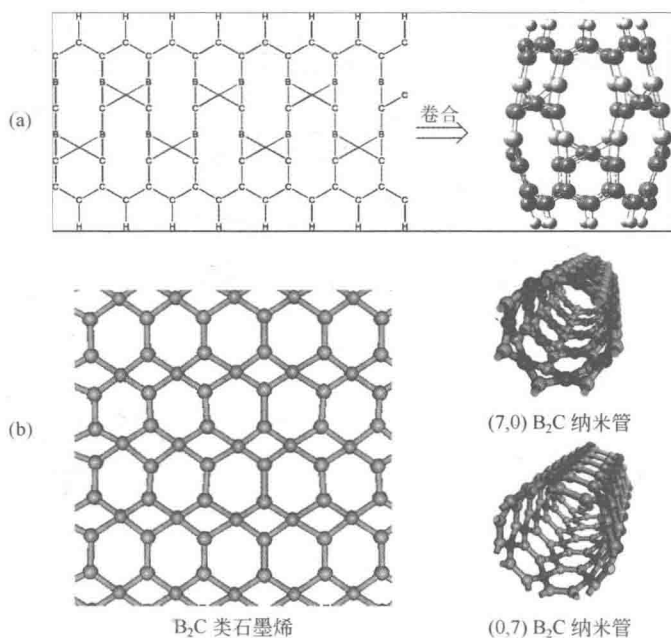


图 1-7 理论设计的 (a) “锯齿形”硼-碳二元纳米带和纳米管及 (b) B_2C 类石墨烯、纳米管二维无机材料

墨烯两侧采用氢原子饱和,则可得到宽度不等的系列 B_2C 纳米带,它们具有金属性。这些理论设计的平面四配位碳类石墨烯、纳米管、纳米带等二维无机材料具有新颖的结构和性质,揭开了平面多配位碳二维材料的研究序幕。

在 B_2C 等系列平面四配位碳二维材料的研究基础上,2014 年,南京师范大学李亚飞与美国波多黎各大学 Zhong-Fang Chen (陈中方) 教授课题组合作,采用第一性原理方法预测了首例含准平面六配位碳(phC)的 Be_2C 二维材料的结构和性质^[32]。值得一提的是图 1-8 (a) 中所示的 Be_2C 准平面材料为全局极小结构,这一发现将平面六配位碳体系由团簇拓展至二维周期性材料。2016 年,他们又报道了首例含准平面五配位碳(ppC)的 Be_5C_2 平面材料 [如图 1-8 (b) 所示],其具有准金属性^[33]。

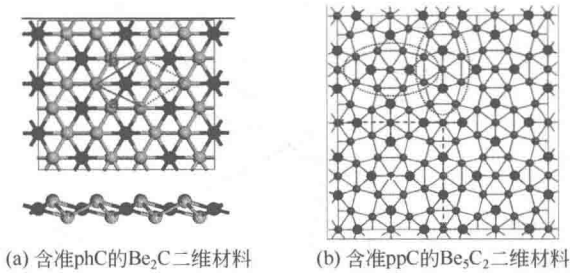


图 1-8 含准平面五、六配位碳的 Be_5C_2 , Be_2C 二维材料

平面四配位、五配位、六配位碳二维平面材料的成功预测为进一步实验合成、表征提供了理论依据。

从诺贝尔奖得主 Roald Hoffmann 提出平面四配位碳概念至今,平面多配位碳化合物从理论设计、谱学检测到化合物制备;从简单微团簇、金属有机配合物到二维平面材料;平面碳原子配位数从四到五、六;平面多配位原子从碳拓展至硅、锗、磷、砷、过渡金属原子,在诸多方面取得重要进展,对于丰富化学键基础理论,拓展研究者创新思维,设计和制备新型功能化合物、先进材料等有着重要意义。在平面多配位碳化合物理论研究方面,国际上 P. v. R. Schleyer 教授、Lai-Sheng Wang 教授、A. I. Boldyrev 教授、Zhong-Fang Chen 教授、G. Merino 教授、Xiao-Cheng Zeng 教授、M. T. Nguyen 教授、C. A. Tsipis 教授、Li-Ming Yang 博士及国内中国科学院大学汪志祥教授、山西大学李思殿教授(原忻州师范学院)、吉林大学丁益宏教授、厦门大学曹泽星教授、陕西师范大学张聪杰教授、华南师范大学李前树及罗琼教授、山西大学吴艳波教授、湘潭大学裴勇教授等人作出了重要贡献,共同推动着平面多配位碳化合物研究不断前行。我们相信,平面多配位碳化合物终将与四面体碳化合物平行,共同撑起含碳化合物及材料的蓝天。