

公示材料 1

1、项目名称

硼基平面团簇结构与性质的理论研究

2、提名单位意见

我单位认真审阅了该项目推荐书及其附件材料，确认真实有效，相关栏目符合填写要求。按照要求，我单位及完成人所在单位均进行了公示，确认完成人排序无异议。

该成果创新性地提出硼基平面团簇与碳氢化合物间的对应关系，揭示双链硼氢化物的成键规律，提出 B_4 菱形结构与 $C=C$ 键相对应的理论假设，丰富了硼化学；将芳香性含硼平面团簇用于构筑半夹心、夹心、多层夹心化合物，探究其成键规律和性质，丰富了配位化学，也为将来一维多层夹心材料的制备及性能研究提供了理论依据。该成果部分研究成果已经被实验证实，可见理论研究的引领作用。

根据对推荐项目的主要科学发现、科学价值、科学界公认程度及对完成人等情况的了解，参照山东省自然科学奖提名申报基本条件，同意该成果申报山东省自然科学奖二等奖。

3、项目简介

(1) 主要研究内容

基于手工搭建和软件搜索相结合的方式，探寻硼基平面团簇的稳定结构，采用量子化学中的价键理论、从头算方法及密度泛函理论，结合 H/BO ， H/BS 等瓣效应，研究稳定结构的成键特征与模式、形成规律，找出与碳氢化合物间的对应法则；基于 adaptive natural density partitioning (AdNDP) 和 electron localization function (ELF) 分析，研究稳定结构的芳香性，揭示构效关系；基于含时密度泛函 (TD-DFT) 计算，研究稳定团簇的光学性质；基于热力学分析，探究芳香性团簇与过渡金属形成配位化合物的结构与性质，建议稳定半夹心、夹心结构、多层夹心结构的实验室合成思路。

(2) 主要发现

1. 基于对 $B_nH_2^{0/-}$ ($n=2-12$) 双链型硼氢化合物、 $B_6O_6^{0/-/2-}$ 、 $B_6S_6^{0/-/2-}$ 、 B_4S_4 、 $B_2O_2H_2$ 及 $B_2S_2H_2$ 等系列团簇稳定结构和成键特征的研究，确定了双链型硼氢化合物与碳氢化合物间的对应关系： D_{2h} B_4H_2 、 C_{2h} B_8H_2 和 C_{2h} $B_{12}H_2$ 分别与 D_{2h} C_2H_4 ， C_{2h} C_4H_6 和 C_{2h} C_6H_8 相对应，它们均具有 π 和 σ 键交替结构； D_{3h} 对称性的含 B_3O_3 六元硼氧杂环的 B_6O_6 是一全局极小结构，可以三个硼羰基 ($-BO$) 代替环硼氧烷中的三个 $-H$ 得到，称之为硼羰基环硼氧烷； D_{2h} 对称性的含双五元 B_2S_3 硼硫杂环的 B_6S_6 是最稳定结构，该结构有 5 个离域 π 轨道，容纳 10 个 π 电子，根据休克尔 $4n+2$ 规则显示 π 芳香性，为萘的类似物； D_{2h} 对称性的含 B_2S_2 和 B_2O_2 四元杂环的平面团簇与典型反芳香性体系环丁二烯有类似之处。

2. 基于对硼基平面团簇的结构和成键特征的分析，发现 $B_nH_2^{0/-}$ ($n=2-12$) 双链型硼氢化合物中 B_4 菱形结构对应与一个 $C=C$ 键，揭示了双链型硼氢化物的 π 和 σ 岛芳香性，该结论已经被 Wang 课题组 (*J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 13228–13231) 通过实验证实； D_{2h} 对称性的 B_4S_4 和 $B_2X_2H_2$ ($X=O, S$)

中存在 $4c-2e$ σ 键, σ 键的存在, 使得含 B_2S_2 和 B_2O_2 四元杂环的平面团簇与典型反芳香性体系环丁二烯不同, 而表现出一定的芳香性; 进一步的拓展研究发现: 二元菱形杂环的芳香性规律为杂环中两元素的电负性差越大, 环的芳香性越弱。

3. 热力学稳定结构 D_{3h} 对称性的 B_6O_6 、 D_{2h} 对称性的 B_4S_4 和 $B_2X_2H_2$ ($X=O, S$) 都可以作为稳定配体用于构建半夹心、夹心、甚至三层夹心配合物, 与不同过渡金属离子配位时, 配位方式可以不同, 配位化合物的性质差别较大。

(3) 科学价值

对应上述所列三个主要发现, (1) 该成果创新性地提出硼基平面团簇与碳氢化合物间的多组对应关系, 揭示双链硼氢化合物的成键规律, 提出 B_4 菱形结构与 $C=C$ 键相对应的理论假设, 拓展了研究硼化学的思路, 丰富了硼化学; (2) 该成果基于对硼基平面团簇的结构和成键特征的分析, 发现了硼基平面团簇中的 π 和 σ 岛效应、及 σ 键, 揭示了团簇结构与芳香性间的构效关系, 为含硼化合物的深入研究奠定了理论基础; (3) 芳香性硼基平面团簇可用于构筑半夹心、夹心、多层热力学稳定结构, 以其作为结构单元可用来构筑一维多层夹心材料, 丰富了配位化学和材料化学, 为将来设计周期性的包含硼团簇基元的一维多层夹心纳米线及大孔分子材料, 研究其结构、电子和磁学性质奠定了基础。

4、客观评价

关于 $B_nH_2^{0/-}$ ($n=2-12$) 双链型硼氢化合物的成键规律的研究成果, 已被美国西北太平洋实验室的 Wang 课题组在实验中证实(J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 13228–13231); 其它硼基团簇中岛芳香性、 σ 键等的提出, 及其芳香性团簇作为配体的研究均得到同行的关注, 他引次数达 31 次。

5、代表性论文目录

1. Double-chain planar D_{2h} B_4H_2 , C_{2h} B_8H_2 , and C_{2h} $B_{12}H_2$: conjugated aromatic borenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 14769–14774.
2. Perfectly planar boronyl boroxine D_{3h} B_6O_6 : A boron oxide analog of boroxine and benzene. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 244304 (1-7).
3. Ternary $B_2X_2H_2$ ($X = O$ and S) rhombic clusters and their potential use as inorganic ligands in sandwich-type $(B_2X_2H_2)_2Ni$ complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 16798–16804.
4. Planar π -aromatic C_{3h} $B_6H_3^+$ and π -antiaromatic C_{2h} B_8H_2 : boron hydride analogues of D_{3h} $C_3H_3^+$ and D_{2h} C_4H_4 . *J. Mol. Model.*, **2012**, 18, 3161–3167.
5. Planar dicyclic B_6S_6 , $B_6S_6^-$, and $B_6S_6^{2-}$ clusters: Boron sulfide analogues of naphthalene. *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 014302 (1-6)
6. $[(B_3O_3H_3)_nM]^+$ ($n=1, 2$; $M=Cu, Ag, Au$): a new class of metal-cation complexes. *J. Mol. Model.*, **2013**, 19, 3219–3224
7. Vanadium sandwich complexes with boroxine and boronyl boroxine ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3406–3410.
8. Binary B_4S_4 rhombic clusters as promising inorganic ligands for triple-decker sandwich complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1103–1107.

6、主要完成人情况

李大枝，对本项目主要创新点做出了重要贡献，确定了含硼平面团簇最稳定结构与相应碳氢化合物间的对应关系；对相应结构的成键特征进行了分析，发现了B₄菱形结构对应与一个C=C键、及部分芳香性类似物的配位性；完成了对半夹心、夹心、多层夹心化合物的构建、成键分析，及红外分析。

7、知情人同意报奖声明

部分论文的通讯作者为李大枝博士生导师李思殿教授，李思殿教授同意使用该论文参评山东省科学技术奖，并已提供知情同意函。