

C₆H₆与B₁₂H₁₂²⁻的分子轨道和核独立化学位移计算 ——推荐一个普适性的计算化学实验

刘吉英, 李泽华, 张文静*, 魏东辉*

郑州大学化学学院, 郑州 450001

摘要: 苯(C₆H₆)与二十面体硼烷(B₁₂H₁₂²⁻)是具有π-和σ-芳香性分子的典型代表。本实验采用密度泛函理论(DFT)分别计算二者的分子轨道图及核独立化学位移值, 引导学生了解计算化学研究芳香性的一般方法, 构建对电子离域结构的直观认知。通过对比分析, 帮助学生加深对芳香性的理解, 达到巩固基础, 拓宽视野, 提升创新技能的目的。实验普适性好, 易于推广。

关键词: C₆H₆; B₁₂H₁₂²⁻; 分子轨道; 核独立化学位移(NICS); σ-芳香性; π-芳香性

中图分类号: G64; O6

Molecular Orbital and Nucleus-Independent Chemical Shift Calculations for C₆H₆ and B₁₂H₁₂²⁻: A Computational Chemistry Experiment

Jiying Liu, Zehua Li, Wenjing Zhang*, Donghui Wei*

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

Abstract: Benzene (C₆H₆) and icosahedral borane (B₁₂H₁₂²⁻) are classical examples of molecules exhibiting π-aromaticity and σ-aromaticity, respectively. This experiment utilizes density functional theory (DFT) calculations to plot the molecular orbitals and nucleus-independent chemical shift (NICS) of both C₆H₆ and B₁₂H₁₂²⁻. The goal is to provide students with a deeper understanding of aromaticity, particularly σ-aromaticity. By comparing the two systems, the experimental helps students grasp general methods for studying aromaticity through computational chemistry, thereby expanding their knowledge and fostering innovation skills. The experiment is highly universal, practical, and easily adaptable for broader use.

Key Words: C₆H₆; B₁₂H₁₂²⁻; Molecular orbital; Nucleus-independent chemical shift (NICS); σ-aromaticity; π-aromaticity

“芳香性”一词最早用于对一类具有芳香气味化合物的感官描述^[1], 后逐渐发展成为化学领域重要的基础概念之一, 用以描述电子离域引起的额外稳定性^[2,3]。随着研究的不断深入, 芳香性概念的含义日趋丰富, 如多重芳香性、全局芳香性、激发态芳香性和过渡金属芳香性等^[4]。虽历经近200年发展, 仍方兴未艾。遗憾的是, 目前的化学专业理论课教学仍以介绍苯环及其同系稠环化合物的π离域结构为主, 很大程度上限制了学生对芳香性深度和广度的理解。本实验选取具有平面π-芳香性的苯分子(C₆H₆)和三维σ-芳香性的二十面体硼烷阴离子(B₁₂H₁₂²⁻)^[5]为研究对象, 分别计算二者的离域分

收稿: 2024-06-24; 录用: 2024-11-24; 网络发表: 2025-02-21

*通讯作者, Emails: donghuiwei@zzu.edu.cn (魏东辉); zhangwj@zzu.edu.cn (张文静)

基金资助: 国家自然科学基金青年基金项目(21503191); 河南省自然科学基金优秀青年科学基金项目(212300410083); 河南省科技攻关项目(222102210297)

子轨道和相应的核独立化学位移(Nucleus-Independent Chemical Shift, NICS)值^[6], 通过定性分析分子轨道的组成, 帮助学生构筑离域电子结构的直观图形印象, 深刻理解电子离域对分子稳定性的影响; 进一步借助NICS计算的定量结果, 讨论两种芳香性的异同点, 抛砖引玉, 引导学生了解芳香性的多样性和计算化学研究芳香性的一般方法。

1 实验目的

- (1) 掌握密度泛函方法计算分子轨道的步骤;
- (2) 掌握不同芳香性结构NICS值的计算方法;
- (3) 加深对芳香性的理解, 了解芳香性的多样性。

2 实验原理

芳香性是由电子离域导致的额外稳定性, 是化学学习中必须掌握的一个基础概念。有关芳香性的研究方法多种多样, 如通过化合物的结构、反应性和电磁性等实验判据, 或Hückel规则、分子轨道等值面图、NICS计算、各向磁感应电流密度、电子定域化函数和稳定化能等理论判据^[7]。但是, 这些方法都有一定的局限性, 尚未发现一种公认的普适标准能够准确判断所有体系芳香性的有无及大小。加之新型芳香体系的不断发现, 对于特定体系芳香性的研究, 应综合考虑实验和理论计算的判断结果, 多途径小心验证。因此, 了解和掌握不同研究方法的具体实施过程非常必要。

目前, 分子轨道等值面图和NICS计算是使用较为广泛的两种理论判断方法, 具有操作简单、普适性较好等优点。其中, 分子轨道等值面图可以直观反映原子轨道组合的形式, 从而定性判断是否存在电子离域, 并展示离域轨道的形状。分子轨道可利用Gaussian16程序^[8]进行结构优化得到。NICS是由Schleyer等在1996年提出的芳香性指标, 其含义是在某个人为设定的不在原子核位置上的磁屏蔽值的负值。若NICS值为负值表明分子具有芳香性, 为正值表明分子不具有芳香性, 且负值越大, 芳香性越强。依据设定位置的不同, 可分为NICS(0)^[6]和NICS(1)^[9], 分别指处于环中心和环平面上方或下方1埃处的数值。进一步考虑NICS各向异性的特点, 建议以 zz 方向的分量表征分子的磁屏蔽值, 记作NICS(1) _{zz} ^[9]。

3 计算软件和方法

本实验使用GaussView6.0构建分子结构以及可视化分子轨道, 使用Gaussian16程序, B3LYP泛函方法和6-31G(d)基组进行结构优化和NMR计算。

4 实验步骤

4.1 构建分子结构

C_6H_6 : 打开GaussView6.0, 点击File → New Molecule Group(或快捷键Ctrl + N)新建工作页面。点击主控制面板的Ring Fragment按钮, 选择benzene, 在工作页面任意位置单击即可完成分子建模。最后, 点击File → Save(或快捷键Ctrl + S)保存为gif文件, 如E:\benzene.gif。

$B_{12}H_{12}^{2-}$: 打开GaussView6.0, 新建页面, 依次点击Element Fragment → Ru → Ruthenium Pentagonal Bipyramid (D_{5h}) (具有 D_{5h} 点群对称性的五角双锥结构), 在Builder Fragment窗口中, 单击任意轴向H原子, 将热原子(青色表示)由金属中心转为氢原子。之后于工作页面任意位置单击, 输入第一个分子片段, 再点击任意轴向H原子, 输入第二分子片段。点击Element Fragment, 选择硼原子替换所有外围氢原子。点击Select Atom by Clicking, 选取分子中的两个金属原子及与两个金属原子相连的氢原子, 使用Delete键删除。点击Tools → Point Group使用点群工具。勾选Enable Point Group Symmetry, 将Constrain to subgroup选择为 D_{5d} 点群, 点击Ok按钮, 关闭点群对称性对话框。点击Modify Bond, 建立轴向与平面硼原子之间的B—B单键(个数: 10), 平面相邻硼原子之间的B—B单键(个数: 10)以

及两个五元环平面之间的B—B单键(个数: 10), 点击Clean, 二十面体笼状结构初步完成。最后点击Add Valence, 为十二个硼顶点各连接一个氢原子, 成功构建二十面体硼烷结构。最后点击File → Save, 保存为gjf文件, 如: E:\borane.gjf。

注意事项: 文件命名及所在路径均不能出现中文字符和空格, 尽量避免使用特殊字符。

4.2 结构优化

用GaussView程序打开保存的gjf文件, 点击Calculate → Gaussian Calculation Setup, 打开任务设置对话框。设置任务类型(Job Type)为优化和频率计算(Opt+Freq), 计算方法(Method)选择密度泛函理论(DFT)的B3LYP泛函近似(默认设置), 基组(Basis Set)设置为6-31G(d)。Link 0选项中设置内存、CPU个数和chk文件路径, 建议在Chkpoint File一行勾选Full Path, 将输出chk文件与输入gjf文件放置于同一目录, 方便查找。在General选项处取消勾选Write Connectivity。最后依次点击Edit → Save, 覆盖原有gjf文件, 在打开的文本文件中再次核对相关信息, 确认无误后关闭该文件, 点击Yes, 自动调用Gaussian16程序开启结构优化计算任务。若发现设置有误, 可直接在文本文件修改, 或重新调用Gaussian Calculation Setup修改相关设置, 确认无误后再提交。优化任务完成后, 关闭Gaussian16程序。此时, 在指定目录(如E:\)下产生.log和.chk两个输出文件。使用GaussView6.0打开.log文件, 查看结构是否合理。点击Results → Vibrations, 查看频率计算结果, 确认无虚频, 该步任务完成。

注意事项:

(1) $B_{12}H_{12}^{2-}$ 带有两个负电荷, 需在Method选项下将电荷(Charge)改为-2。

(2) 除上述方法外, 亦可直接用记事本或写字板等工具打开初猜gjf文件, 直接输入关键词等信息。详情请参考图1中示例文件:

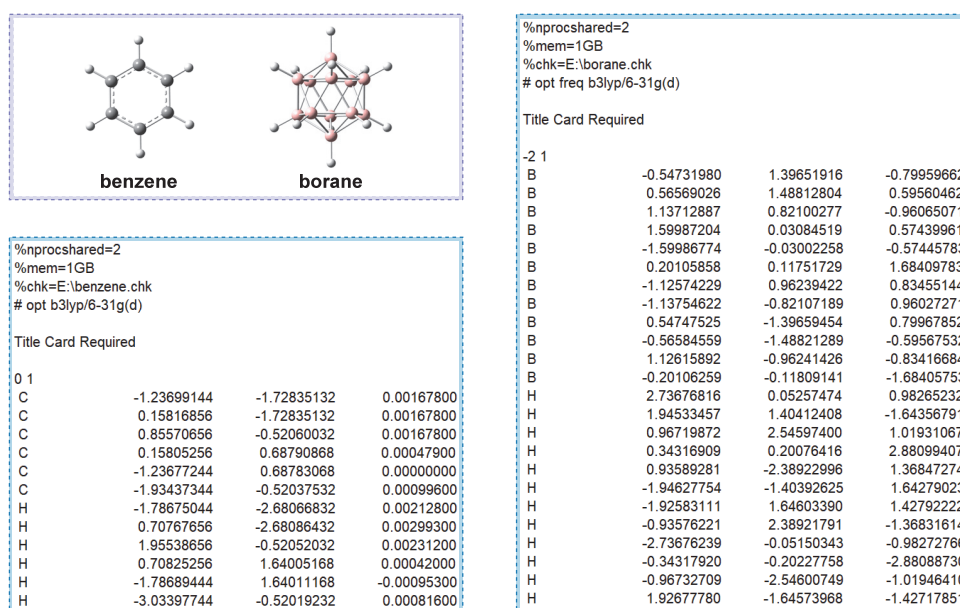


图1 结构优化输入文件示例

5 数据处理

5.1 绘制分子轨道等值面图

使用GaussView 6.0打开.chk文件, 点击控制面板中的MO Editor按钮调用分子轨道可视化窗口, 可以看出右侧默认黄色高亮标示的轨道即为分子的最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。依次点击Visualize → Update, 待窗口恢复正常即可看到相应的轨道等值面图。点击相应轨道右端小方框可切换显示。默

认等值面(Isovalue)值为0.02 e 。點選前线分子轨道附近的其它轨道并计算其等值面图, 结合所学理论知识, 即可找到全部离域分子轨道。

切换至分子结构主窗口, 点击Results → Surfaces/Contours, 在Surface Available框内选择相应的分子轨道, 点击右方Surface Actions → Show Surface, 即可实现分子轨道图形的可视化。最后, 调整好显示角度, 点击File → Save Image Files, 保存轨道图形。

注意事项:

(1) 可通过File → Preferences中相关选项调整图片的可视化效果, 如背景颜色、等值面透明度、等值面颜色等。

(2) 建议结合能量简并信息辅助判断轨道性质。

根据以上操作, 我们可以得出 C_6H_6 分子的6个 π 分子轨道。如图2所示, HOMO-4含零个垂直于分子平面的节面; HOMO和HOMO-1为简并轨道, 含一个节面; LUMO和LUMO+1为含两个节面的一组简并轨道; LUMO+5为非简并轨道, 含三个节面。可以直观看出碳原子以垂直于分子平面的 p 轨道组合形成离域分子轨道, 6个电子填充在3个成键轨道。含有两个或三个节面的轨道为反键轨道, 未填充电子。

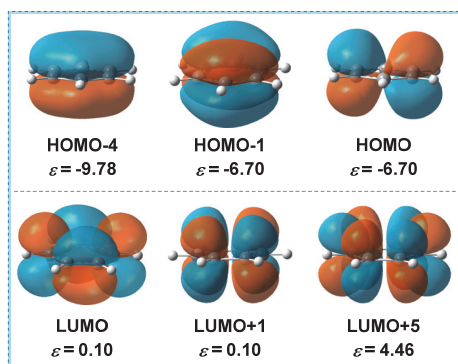


图2 C_6H_6 分子的 π 分子轨道等值面图

轨道能量 ϵ 单位为eV

$B_{12}H_{12}^{2-}$ 分子为三维离域芳香性结构的典型代表, 成键方式复杂。鉴于本科生多为初学者且课程时长有限, 本实验仅要求学生找出5组具有代表性且容易识别的分子轨道。如图3所示, HOMO-24为硼原子的2s轨道组合形成的笼状 σ 离域分子轨道; HOMO-23至HOMO-21为简并轨道, 是与HOMO-24相对应的含有一个节面的 σ 离域键; HOMO-15由氢原子的1s轨道和硼原子轴向的2p轨道组合, 形成指向分子中心的特殊形式的 σ 离域分子轨道; HOMO-11至HOMO-9为与HOMO-15响应的轴向反键轨道; HOMO-3至HOMO为硼原子沿切面方向的2p轨道, 头对头组合形成的环形 σ 离域轨道, 含有6个节面。学界普遍认为 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 分子为 σ -芳香性结构, 上述分子轨道图形直观展示了 σ 离域分子轨道的组成, 验证了上述观点的合理性。

5.2 核独立化学位移计算

NICS(0)的计算: 使用GaussView 6.0打开结构优化得到的.log文件, 点击主控制面板的Element Fragment, 选择Bq原子(虚原子), 随后依次点击Builder → Place Fragment at Centroid of Selected Atoms, 即可实现在分子的质心位置添加虚原子, 如图4中紫色原子所示。依次点击Calculate → Gaussian Calculation Setup, 设置任务类型为NMR, 方法基组设置同结构优化。将文件保存为X-NICS0.gjf (X = benzene, borane), 最后提交至Gaussian16程序计算。计算完成后, 使用GaussView6.0打开X-NICS0.log, 依次点击Results → NMR, 在Element选项中选择Bq原子, 点击图中任意位置即可在对话框左下角返回屏蔽值(Shielding (ppm)), 取该值的负值即为NICS(0)。

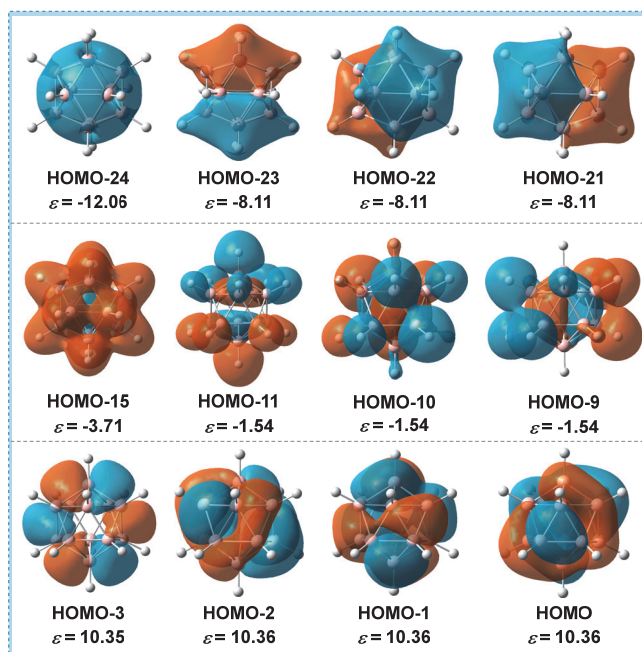


图3 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 分子的部分离域分子轨道等值面图

轨道能量 ϵ 单位为eV

benzene-NICS(0)

benzene-NICS(1)

borane-NICS(0)

```

%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=E:\benzene-NICS0.chk
# nmr=giao b3lyp/6-31g(d)

Title Card Required

0 1
C      -1.06282200   -0.90590700   0.00000500
C      0.25326800   -1.37324900   0.00006800
C      1.31599300   -0.46745000  -0.00005500
C      1.06274500   0.90599500   0.00000800
C      -0.25315300   1.37326700   0.00006100
C      -1.31603300   0.46734500  -0.00005700
H      -1.88970100  -1.61101400  -0.00006600
H      0.45015400   -2.44198100  0.00007800
H      2.34003700   -0.83107500  -0.00015400
H      1.88979600   1.61088900   0.00000700
H      -0.45028500  2.44194700   0.00001800
H      -2.33999500  0.83122400  -0.00006300
Bq     -0.00000014  -0.00000010  0.00000000
                    
```

```

%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=E:\borane-NICS0.chk
# nmr=giao b3lyp/6-31g(d)

Title Card Required

-2 1
B      0.63936400  -1.45214400  0.60745000
B      -0.65519100  -1.43837600  -0.62314100
B      0.99067200  -0.89341000  -1.05248800
B      -0.43260900  0.01102100  -1.64204000
B      0.43260600  -0.01154900  1.64203700
B      -1.66363200  0.01092400  -0.34874900
B      -1.00045400  -0.89389200  1.04279100
B      -0.99055700  0.89339900  1.05271300
B      -0.63937200  1.45219000  -0.60740500
B      0.65519900  1.43842200  0.62309600
B      1.00033900  0.89388500  -1.04301600
B      1.66363100  -0.01107400  0.34874800
H      -0.73892300  0.01962900  -2.81011300
H      1.69563000  -1.52698200  -1.80050800
H      -1.12086500  -2.46078700  -1.06591300
H      -2.84565200  0.01977600  -0.59502600
H      -1.09404500  2.48418300  -1.03926900
H      -1.69504000  1.52731900  1.80085300
H      -1.71232600  -1.52781500  1.78393000
H      1.09382900  -2.48432800  1.03906500
H      0.73892700  -0.01897100  2.81011600
H      2.84566300  -0.01780500  0.59503700
H      1.12108000  2.46063700  1.06611500
H      1.71174000  1.52816200  -1.78427200
Bq     -0.00000003  -0.00000003  -0.00000007
                    
```

```

%nprocshared=2
%mem=1GB
%chk=E:\benzene-NICS1.chk
# nmr=giao b3lyp/6-31g(d)

Title Card Required

0 1
C      -1.06282200   -0.90590700   0.00000500
C      0.25326800   -1.37324900   0.00006800
C      1.31599300   -0.46745000  -0.00005500
C      1.06274500   0.90599500   0.00000800
C      -0.25315300   1.37326700   0.00006100
C      -1.31603300   0.46734500  -0.00005700
H      -1.88970100  -1.61101400  -0.00006600
H      0.45015400   -2.44198100  0.00007800
H      2.34003700   -0.83107500  -0.00015400
H      1.88979600   1.61088900   0.00000700
H      -0.45028500  2.44194700   0.00001800
H      -2.33999500  0.83122400  -0.00006300
Bq     -0.00000155  0.00000087  1.00000000
                    
```

图4 NICS计算的输入文件示例

为了便于对比分析,我们还计算了苯分子的NICS(1)值。具体操作如下:使用GaussView6.0打开benzene-NICS0.log,点击Add Valence,对虚原子添加一个氢原子,随后将该原子替换为Bq虚原子,并调整两个虚原子之间的距离为1.0埃(操作时固定环中心原子不动)。最后,删除环中心原子及该原子与其他原子所成的化学键,保存为benzene-NICS1.gjf文件。重复上述NICS(0)计算和数据分析的操作得到苯分子的NICS(1)值。如表1所示,对于苯分子,NICS(1)明显较NICS(0)更负,这是由于苯及其同系稠环类化合物的离域 π 电子主要分布在分子平面上下而非环中心。硼烷的电子密度整体呈球形分布,用NICS(0)表征其芳香性较为合理。结合上述关于分子轨道的讨论不难理解,硼烷具有复杂的、多重的电子离域结构,因而具有特殊的芳香稳定性,加之含硼量高的特点,二十面体硼烷及其等电子的碳硼烷结构常用作苯的三维类似物,在材料、医药、生命科学等领域应用广泛。作为拓展练习,我们还给出了环丁二烯(C_4H_4)分子的NICS(0)值和NICS(1)值。可以看出,两种NICS值均为正,表明该分子不具有芳香性,这与其 π_4^4 的电子结构不稳定相一致。此内容供学有余力的学生课下学习参考,加深对该指标的理解。

表1 NICS值计算结果

分子结构	NICS(0)	NICS(1)
C_6H_6	-9.65	-11.21
$B_{12}H_{12}^{2-}$	-25.87	-
C_4H_4	25.80	17.70

6 思考题

- (1) 试从分子轨道理论角度讨论 π -芳香性和 σ -芳香性的异同点。
- (2) 碳硼烷($C_2B_{10}H_{12}$)作为硼烷阴离子($B_{12}H_{12}^{2-}$)的等电子体,共有3种异构体,分别为邻碳硼烷、间碳硼烷和对碳硼烷。依据所学芳香性判据判断这些结构是否具有芳香性,并解释原因。
- (3) 试列举3种以上除 π -芳香性和 σ -芳香性以外的芳香性类别,并讨论其特点。
- (4) 除了分子轨道等值面图和NICS计算,还有哪些芳香性的判断方法?试列举至少3种并简要介绍其原理。

7 实验时间安排

本实验基于理论课程有关离域体系芳香性的教学,在维度和深度上进行了适当的拓展,可作为有机化学实验和物理化学实验中的探索性实验内容,或作为结构化学课后实践环节的一部分,具有良好的普适性。对于大多数本科生,实测实验用时为:分子结构建模约15分钟,优化和频率计算约30分钟,计算分子轨道图用时45分钟,NICS值用时30分钟。整个实验过程平均耗时约120分钟。因此,推荐实验学时为4课时,具体为:介绍程序使用方法,讲解实验原理及实验步骤,1课时;构建输入文、优化计算,1课时;查看并分析计算结果,2课时。

8 实验特色和创新性

“芳香性”是一个既传统又富有探索性的概念。随着科学研究的持续深入,芳香性概念的范畴不断延展。对于化学专业的学生,了解传统 π -芳香性以外的形式非常必要。本实验基于无机化学、有机化学和结构化学等课程对苯环及其同系稠环 π -芳香性的理论教学,将硼烷阴离子的 σ -芳香性引入,引导学生通过分子轨道等值面图和NICS值的计算,对比分析两种芳香性的异同点,并借助课后思考题,引导学生了解其它芳香性的定义和特点,以及有关芳香性的常用判据和基本原理,起到抛砖引玉的效果。

(1) 本实验的主要特色和创新性概况如下:

(2) 将所学理论知识与现代计算化学手段相结合, 实现轨道图形的可视化, 帮助学生形成对电子离域结构的直观印象, 推动计算化学思维方式的建立。

基于一定的理论基础, 在维度和深度上适度延伸, 以“抛砖引玉”的开放式教学培养学生的创新能力。

9 结语

本实验使用密度泛函理论方法计算 C_6H_6 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 的分子轨道等值面图和NICS值, 借以帮助学生拓展对芳香性的认识, 形成对电子离域结构的直观印象, 了解计算化学研究方法在解释和判断芳香性中的应用。实验操作简单、时长设置合理、可与多门实验课程相结合, 并辅助相关理论教学, 具有良好的普适性和实用性, 易于推广。

参 考 文 献

- [1] Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1825**, *115*, 440.
- [2] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [3] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [4] Lin, X.; Wu, W.; Mo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (14), 8107.
- [5] King, R. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1119.
- [6] Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (26), 6317.
- [7] Hua, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38* (1), 11.
- [8] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G. B., V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. L. X.; Caricato, M.; *et al.* *Gaussian 16*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [9] Fallah-Bagher-Shaidaci, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, *8* (5), 863.