

一类新型含平面四配位碳、硅和锗化合物的 结构与成键性质

张彩云, 方磊, 张于微, 曹泽星*

(厦门大学化学化工学院, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用密度泛函理论方法, 研究了一类新型含平面四配位碳、硅和锗化合物的结构、成键、稳定性和光谱性质。结构优化和振动分析表明, 这类化合物中含有平面四配位结构单元 CB_4 、 SiN_4 、 GeN_4 、 GeB_4 的分子具有稳定的电子和几何结构。这些稳定体系均存在中心原子与周围 4 个原子间的共轭 π 键, 其中中心原子 C 为 π 电子给体, Si 为 π 电子受体, 而 Ge 可以是 π 电子受体也可以是给体。对于含平面四配位硅和锗的分子 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$ 和 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Ge}$, 中心原子采取 sp^2d 杂化方式与周围 N 原子形成 σ 键, 而由于 C 原子价层无 d 轨道且 s 和 p 轨道的能级差相对较小, 近似采用 sp^2 杂化与周围的 B 原子形成多中心 σ 键。

关键词: 平面四配位化合物; 密度泛函理论计算; 化学键; 电子光谱

中图分类号: O 641.2 **文献标志码:** A

自 1874 年 Van't Hoff 等^[1]提出碳原子的四面体结构以来, 四面体构型已为碳原子成键的经典模型。1960 年, Pauling^[2]提出碳原子采取 sp^3 杂化的方式与周围原子成键, 从理论上解释了碳四面体结构的成因。Monkhorst^[3]在讨论非对称碳原子四面体结构互变时, 首次假设平面四配位碳(planar tetracoordinate carbon, ptC)构型为其非断键异构化的过渡态。ptC 概念的出现, 在理论和实验上引起了人们广泛的研究兴趣。1970 年, Hoffmann 等^[4]基于近似计算, 分析了具有 D_{4h} 对称性的平面甲烷分子的成键性质。他们认为, 碳原子采用 sp^2 杂化与周围 4 个 H 原子形成两个正常的 σ -型的 C-H 键和一个三中心两电子(3c-2e)键, 最高占据轨道(HOMO)为垂直于分子平面 π -型的 p_z 轨道, 最低未占据轨道(LUMO)具有 σ 反键特征, 不同价键结构间的共振导致 4 个 C-H 键等价。基于这一成键特点, 由此提出了稳定含 ptC 化合物的策略, 即把连接碳的 H 原子替换为 σ 给电子效应或 π 吸电子效应的取代基以稳定 C 上的 p_z 孤对。

收稿日期: 2020-01-02 录用日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(21873078, 21673185)

* 通信作者: zxcao@xmu.edu.cn

1976年, Collons等^[5]基于半经验和从头算理论计算, 在理论上成功设计了含ptC的分子。1977年, Cotton等^[6]首次报道了含ptC化合物的实验合成。随着更多含ptC的分子成功制备^[7-10]平面高配位碳体系也受到关注^[11-12], 这些碳的平面配位结构作为低维纳米材料的基本单元, 可用于功能材料的设计^[13-15]。

碳、硅、锗均为同族元素, 和碳相比, 平面四配位硅和锗(ptSi和ptGe)的研究相对较少, 主要集中在一些平面四配位的金属团簇体系^[16-18]。最近, 理论上对一些含ptSi化合物和二维单层纳米片进行了计算模拟研究^[19], 结果表明, 含ptSi的二维材料具有非常好的储锂性能。1979年, Würthwein等^[20]分析了ptSi与ptC分子的成键性质, 发现不同于ptC, 含ptSi分子的HOMO和LUMO分别为 σ -型和 π -型轨道。因此, 稳定其平面四配位结构需连接强的 π 电子给体或 σ 电子受体。2000年, Boldyrev等^[16]首次在实验中观测到了含ptSi的团簇 SiAl_4^- (17 e⁻)和 SiAl_4 (16 e⁻)。2012年, Alexandrova等^[21]提出这些团簇的几何结构源于体系芳香性与共价性的竞争, 相对强的芳香性有利于平面构型。理论上还预测了一系列价电子数为18(SiAl_4^{2-} , SiIn_4^{2-} , SiC_2Li_2)和14(HSiAl_3 , Ca_3SiAl^- , $\text{Mg}_4\text{Si}^{2-}$)的团簇^[22]。

2018年, 实验上成功合成了第一例含ptSi的非金属配体分子: 杯[4]吡咯氢化硅酸盐^[23]。不同于其他超配位氢化硅阴离子, 含ptSi的阴离子 $[\text{H}-\text{SiN}_4]$ 在水和空气环境中是稳定的, 不具有氢化物反应性。为了探明这类体系的成键特征, 揭示平面四配位构型稳定性的调控因素, 本文构建了系列含ptC、ptSi和ptGe的分子, 应用密度泛函理论, 对其结构、稳定性及其谱学性质进行了系统的计算研究。

1 计算模型与方法

基于杯[4]吡咯氢化硅阴离子的中心骨架结构, 构建了平面四配位和对应的四面体结构模型, 分别表示为ptX-Y和ttX-Y (X=C, Si, Ge; Y=B, N), 如图1所示。其中, 杯[4]吡咯氢化硅阴离子体系中的甲基用氢原子替代, 测试计算表明, 这种结构简化不影响中心平面四配位结构和成键特征。应用Gaussian 09软件^[24], 在B3LYP/6-311G(d,p)水平下, 对ptX-Y和ttX-Y两类体系进行几何结构优化和频率计算。对于ptX-Y结构模型, 获得了4种稳定的含平面四配位结构单元的分子: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Si}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Ge}$ 和 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_4\text{Ge}$ (分别记为ptC-B、ptSi-N、ptSi-N和ptGe-B)。为了理解平面化的稳定因素及成键特征, 进行了自然价键轨道(natural bond orbital, NBO)分析^[25]。此外, 应用ChemCraft软件^[26]对分子轨道可视化, 并使用Multiwfn程序^[27]对特殊轨道进行了定域化分析、组成成分^[28]和Fuzzy键级计算。基于优化的稳定结构, 在TD-B3LYP/6-31+G(d,p)水平下, 预测了这4种平面四配位分子的电子吸收光谱。

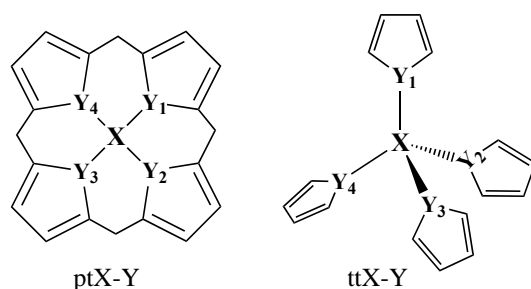


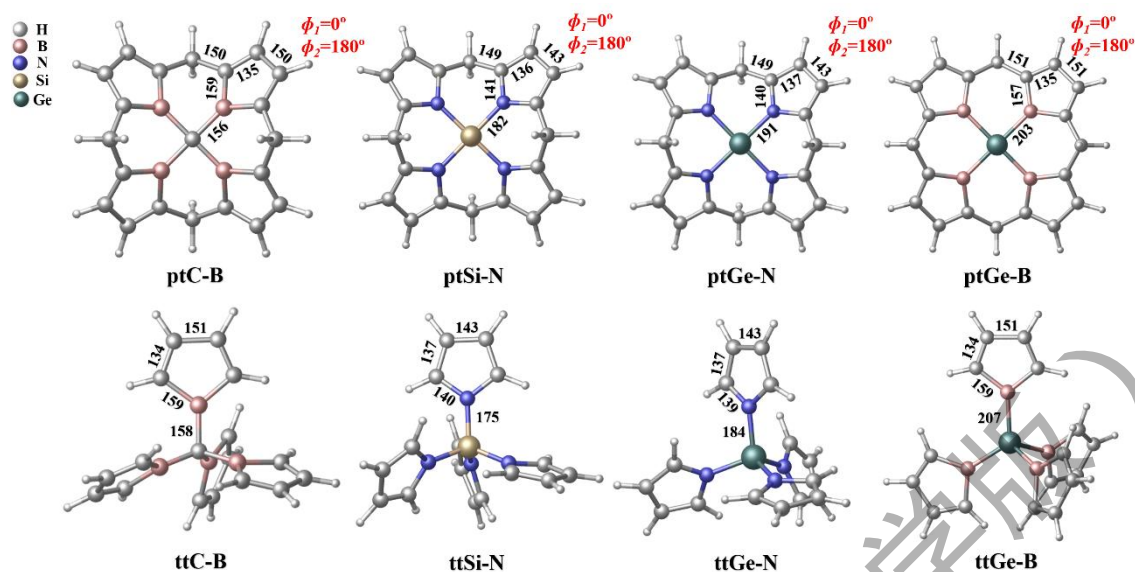
图 1 平面四配位和四面体分子结构模型 $C_{20}H_{16}Y_4X$ (ptX-Y)和 $C_{16}H_{16}Y_4X$ (ttX-Y), 其中 $X=C, Si, Ge$; $Y=B, N$ 。

Fig. 1 Structures of the planar tetracoordinate and tetrahedral molecular models $C_{20}H_{16}Y_4X$ (ptX-Y) and $C_{16}H_{16}Y_4X$ (ttX-Y), where $X=C, Si, Ge$; $Y=B, N$.

2 结果与讨论

2.1 结构与稳定性

在 B3LYP/6-311G(d,p)计算水平下, 结构优化获得了 4 种新的含平面四配位结构单元分子: ptC-B、ptSi-N、ptGe-N 和 ptGe-B, 如图 2 所示。ptX-Y 分子中心为 X 原子, 周围与 4 个 Y 相连, 形成 XY_4 的平面结构单元。作为对比, 将连接五元环的 CH_2 去掉, 结构优化获得了 XY_4 的四面体构型, 记为 ttX-Y。在相同的计算水平下, 对 4 种 ptX-Y 和 ttX-Y 分子的优化结构进行了振动频率计算, 获得的所有频率为正值, 无虚频, 表明这些优化的平面四配位和四面体构型均为稳定结构。由图 2 可以看到, 在 ptX-Y 化合物中, C-B、Si-N、Ge-N 和 Ge-B 键长分别为 156, 182, 191 和 203 pm, 与对应的 ttX-Y 中 X-Y 单键键长 158, 175, 184 和 207 pm 相近。对于 ptX-Y 中的这些 X-Y 键, 计算的 Fuzzy 键级分别为 0.92, 1.12, 1.10 和 0.87, 均显示出单键的特征。这些结果表明, ptX-Y 和 ttX-Y 分子中, 中心原子的平面四配位和四面体结构环境对 X-Y 键的强度没有显著影响。含 N 的不饱和五元环中 C=C 双键键长均为 137 pm 左右, C-C 单键键长约 143 pm, 含 B 的不饱和五元环中 C=C 双键键长为 135 pm 左右, C-C 键长约 151 pm。同时, 还注意到 ptC-B、ptSi-N、ptGe-N 和 ptGe-B 含平面四配位结构单元分子的 LUMO-HOMO 能级差分别为 3.03, 2.88, 2.55 和 2.55 eV, 这些相对较大的能级差表明这些体系具有稳定的电子结构。



键长单位为 pm, ϕ_1 为 $Y_1-Y_2-Y_3-Y_4$ 的二面角, ϕ_2 为 $Y_1-Y_2-X-Y_3$ 的二面角.

图 2 平面四配位和四面体分子的优化结构

Fig. 2 Optimized structures (the bond length in pm and the angle in degree) of planar and tetrahedral tetracoordinate molecules

2.2 分子轨道与成键特征

ttX-Y 分子的成键特征十分清晰, NBO 计算结果显示, X 原子采取 sp^3 杂化形成经典的四面体结构。为探究 ptX-Y 分子平面化和稳定性的原因, 对其特定前线分子轨道进行了分析。对于 ptC-B 化合物, C 原子的价层轨道对多条分子轨道(HOMO-4 ~ HOMO-50)均有贡献。为了更直观地理解其成键特征, 对分子轨道进行定域化, 如图 3 所示, 可以看出 C 原子可以与周围 B_1 、 B_4 原子或 B_3 、 B_4 形成两个 3c-2e 的 σ 键, 轨道成分计算显示这两个 σ 键中 C 原子的主要贡献轨道为 2s 轨道和 $2p_x$ 或 $2p_y$ 轨道。此外 C 原子还能和周围一个 B 原子形成一个近似的 2c-2e 的 σ 键, 其中 C 的 2s、 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的组分占比分别为 14.13%, 19.92% 和 21.40%。ptC-B 在形成多中心两电子 σ 键的过程中一共有 6 个电子参与, 其中 4 个 B 原子每个提供一个电子, C 原子提供 2 个电子, C 剩下的 2 个电子则分布在 $2p_z$ 轨道上, 并与周围 B 原子的 p_z 空轨道形成共轭 π 键。这里的 C-B 成键无论是在 σ 和 π 空间均有明显的离域特征, 5c-6e 的面内离域 σ 键和 5c-2e 离域 π 键与 Hoffmann^[4]所提出的 ptC-H₄ 分子中平面碳的成键图像并不完全相同。

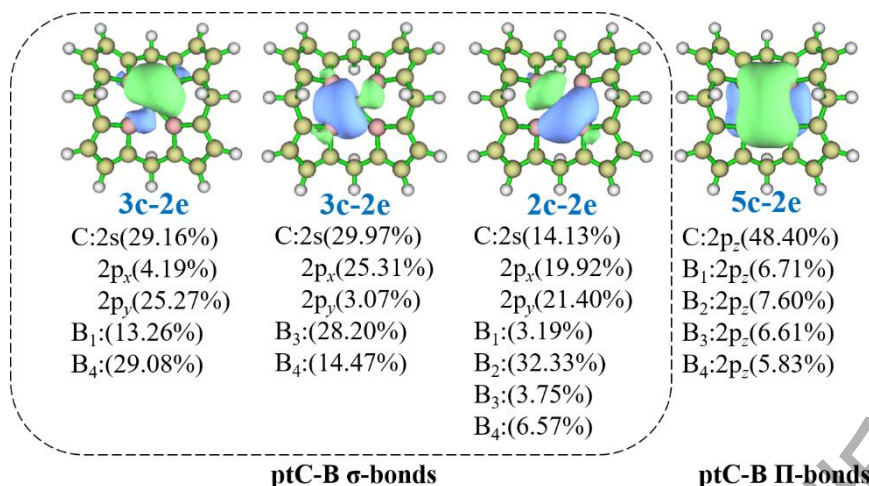


图 3 ptC-B 分子的定域化分子轨道图（等密度面值：0.03）

Fig. 3 Localized molecular orbitals of ptC-B (isovalue: 0.03)

图 4(a)给出了 ptSi-N 分子几个重要的分子轨道图。对于 ptSi-N 分子，分子轨道组成显示，ptSi-N 中 Si 原子的 3s、3p_x、3p_y 和 3d_{xy} 轨道分别与 N 原子形成 σ 键，相应的分子轨道占比分别为 6.70%，8.59%，8.59% 和 5.88%，中心 Si 近似为 sp²d 杂化。NBO 分析证实 ptSi 确实采取 sp²d 杂化的方式与周围 4 个 N 原子成键，而 Si 剩余的 3p_z 空轨道与周围 N 原子的 p_z 轨道形成共轭 π 键，如图 4(a)中的 HOMO-7 轨道所示。和同族 C 元素相比，Si 原子具有 3d 价轨道和相对稍小的 3p-3d 能级差，导致其在平面四配位结构中不同的成键性质。显然，中心 Si 的 3p_z 空轨道的存在及其稳定化导致 sp²d 杂化并形成稳定的平面四配位结构。同时，发现 ptGe-N 的成键模式与 ptSi-N 基本一致，相应的分子轨道图列于图 4(b)。

结构优化和振动频率计算揭示，含 ptGe 的 ptGe-B 分子是稳定的，图 4(c)给出了与 ptGe-B 结构单元对应的成键分子轨道，不同于 ptGe-N 的分子轨道图，ptGe-B 与 ptGe-N 平面四配位结构单元具有不同的成键方式。从图 4(c)可以看出，Ge 原子的 4s、4p_x 和 4p_y 参与形成 3 个 σ 键，占比分别为 5.90%，17.04% 和 17.05%，4s 轨道的贡献相对较小，其中 Ge 原子的 p_x、p_y 轨道直接与周围 B 原子形成 2 个多中心两电子的 σ 键。和 ptC-B 分子类似，Ge 的 4p_z 轨道上的孤对电子与周围 B 原子的 p_z 空轨道形成 5c-2e 的离域 π 键。尽管 ptGe-B 和 ptC-B 分子存在相同的离域 π 键，但由于 Ge 具有较大的 s-p 能级差，平面四配位 GeB₄ 结构单元的 σ 键的成键模式和 ptC 却存在显著差异。

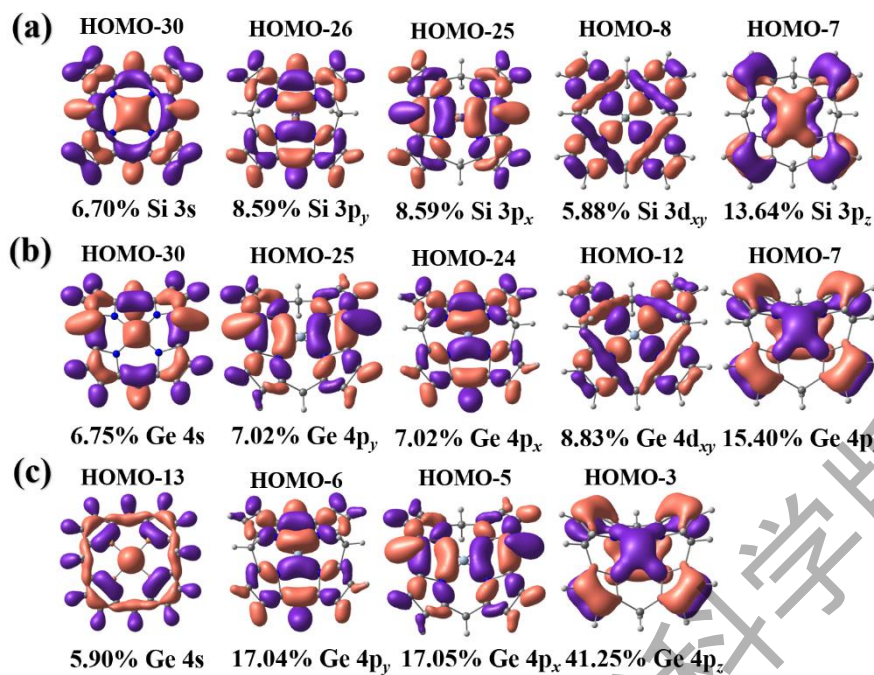


图 4 ptSi-N (a)、ptGe-N (b)和 ptGe-B (c)的分子轨道 (等密度面值: 0.03)

Fig. 4 Selected molecular orbitals of ptSi-N (a), ptGe-N (b) and ptGe-B (c) (isovalue: 0.03)

对于第 4 主族 C、Si、Ge, C 与 B 可形成含平面四配位结构单元 CB₄ 的化合物, Si 与 N 可形成含平面四配位结构单元 SiN₄ 的化合物, 而 Ge 可分别与 B、N 形成含平面四配位结构单元 CB₄ 或 SiN₄ 的化合物, 这些化合物成键差异源于他们具有不同的价轨道及能级差^[29]。通常 s-p 能级差越大, s 轨道电子越稳定, 因此 s 轨道成键的可能性越低, 而 p 轨道成键的可能性越大^[30]。由于 C、Si、Ge 原子的 $\Delta(s-p)$ 逐渐增大, 分别为 5.3, 5.35 和 6.4 eV, 所以 C 原子价层 s、p 轨道能级更为接近, 容易杂化后成键; Ge 原子的 $\Delta(s-p)$ 最大, p 轨道更易直接参与成键; 而 Si 的 $\Delta(s-p)$ 则处于 C、Ge 之间, 既不容易杂化也不容易直接通过原子轨道直接成键。与 C 不同的是, Si 和 Ge 原子价层有 d 轨道, 价层 s 轨道的电子能够激发到 d 轨道上, 形成 sp²d 杂化与周围原子成键, 同时周围 N 原子上的孤对电子再通过共轭相互作用稳定 Si 的 p_z 空轨道。其中, Si 和 Ge 原子的 $\Delta(p-d)$ 分别为 5.61 和 6.01 eV, 从能量角度来看, Si 更容易被 N 原子平面化。

2.3 电子吸收光谱

基于优化的基态平面四配位几何构型, 在 TD-B3LYP/6-31+G(d,p)水平下, 预测了含平面四配位碳、硅、锗 4 种稳定结构的电子吸收光谱。图 5 和表 1 分别给出了相关的吸收光谱及重要电子跃迁的垂直激发能、归属和对应的振子强度(*f*)。如图 5 和表 1 所示, ptC-B 分子

能够吸收的波长范围大致为 200~400 nm,分别在 252 nm 和 314 nm 附近有 2 个强吸收峰,对应的振子强度分别为 0.21 和 0.20。其中,在 252 nm 附近的吸收谱主要由基态到较高能态的 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 电子激发贡献,即 $S_0 \rightarrow S_{26}$ 和 $S_0 \rightarrow S_{27}$ 跃迁,而在 354 nm 附近的吸收则是由 $S_0 \rightarrow S_{16}$ 和 $S_0 \rightarrow S_{17}$ 等 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁产生。值得注意的是,ptSi-N 和 ptGe-N 分子的吸收光谱非常类似,每个分子均有 2 个主要吸收峰,分别出现在 228/350 nm 和 236/374 nm,对应的振子强度为 0.03/0.20 和 0.03/0.21。相比于 ptSi-N 分子,ptGe-N 分子的主要吸收峰均发生了一定程度的红移。从图 4(a)~(b)可以看出,ptSi-N 和 ptGe-N 两个分子的电子吸收光谱性质的类似性和他们具有相同的平面四配位成键特征一致。

和以上分子体系不同,ptGe-B 是唯一一个在可见光区内有强吸收的分子,吸收波长范围为 400~750 nm,是一类潜在的可见光分子功能材料。在其最强吸收位置 515 nm 附近,对应的振子强度为 0.21,主要来源于 HOMO-3 \rightarrow LUMO 和 HOMO-3 \rightarrow LUMO +1 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。此外,ptGe-B 分子在相对高能区的 329 和 263 nm 附近分别有 2 个较弱的吸收峰,对应的振子强度分别为 0.02 和 0.13,主要来源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。

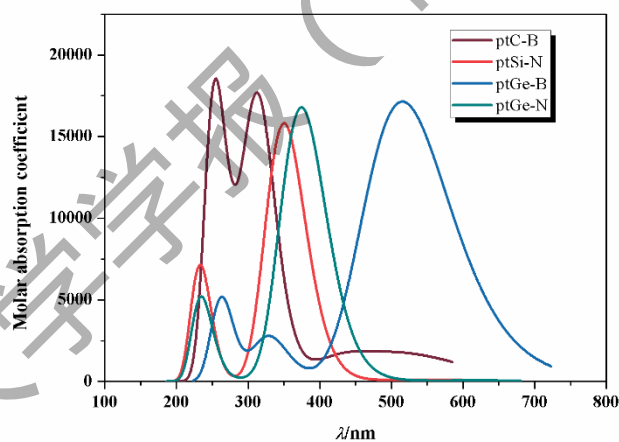


图 5 4 种平面四配位分子的电子吸收光谱

Fig. 5 Electronic absorption spectra of four planer tetracoordinate molecules

表 1 平面四配位分子的电子吸收波长 (λ)、电子态、垂直激发能、谐振子强度 (f)、跃迁归属和电子跃迁特征。

Tab.1 Electron absorption wavelength (λ), electronic state, transition energy, oscillator strength (f), assignment, and electron-transition characteristics of planer tetracoordinated molecules

化合物	λ /nm	电子态	激发能/eV	f	贡献组分	电子跃迁特征
ptC-B	314	S_0 - S_{16}	3.95	0.20	H-4 \rightarrow L (62.8%)	$\pi \rightarrow \pi^*$
		S_0 - S_{17}	3.95	0.20	H-4 \rightarrow L+1 (62.8%)	$\pi \rightarrow \pi^*$

	252	S ₀ -S ₂₆	4.91	0.21	H-5→L+2 (63.3%)	σ→π*
		S ₀ -S ₂₇	4.91	0.20	H-6→L+2 (63.3%)	σ→π*
ptSi-N	350	S ₀ -S ₉	3.54	0.20	H-6→L (54.7%), H-5→L (43.9%)	π→π*, π→π*
		S ₀ -S ₁₀	3.54	0.20	H-6→L (43.9%), H-5→L (54.7%)	π→π*, π→π*
	228	S ₀ -S ₃₀	5.43	0.03	H→L+6(54.9%)	π→π*
		S ₀ -S ₃₁	5.43	0.03	H-5→L+7 (54.9%)	π→π*
ptGe-N	374	S ₀ -S ₁₀	3.31	0.21	H-5→L (70.1%)	π→π*
		S ₀ -S ₁₁	3.31	0.21	H-6→L (70.1%)	π→π*
	236	S ₀ -S ₂₃	5.25	0.03	H-1→L+5 (47.2%), H→L+5 (48.7%)	π→π*, π→π*
		S ₀ -S ₂₄	5.25	0.03	H-1→L+5 (47.1%), H-1→L+4 (48.8%)	π→π*, π→π*
ptGe-B	515	S ₀ -S ₉	2.41	0.21	H-3→L (66.2%)	π→π*
		S ₀ -S ₁₀	2.41	0.21	H-3→L+1 (66.2%)	π→π*
	329	S ₀ -S ₂₇	3.77	0.02	H-6→L+1 (21.9%), H-1→L+4 (66.8%)	π→π*, π→π*
		S ₀ -S ₂₈	3.77	0.02	H-5→L+2 (22.3%), H-2→L+4 (66.3%)	π→π*, π→π*
	263	S ₀ -S ₃₅	4.71	0.13	H-8→L (32.4%), H-6→L+3 (44.8%)	σ→π*, π→π*
					H-5→L+4 (32.0%)	π→π*

3 结论

基于实验合成的第一例含 ptSi 的分子结构特征, 本文从理论上设计了含 ptC、ptSi、ptGe 的 4 类化合物: ptC-B、ptSi-N、ptGe-B 和 ptGe-N。计算表明, 这 4 类分子都具有稳定的几何和电子结构, 这些平面四配位化合物中心原子与周围原子的成键强度和通常四面体结构的单键类似。由于原子价层轨道能级差的差异, C、Si、Ge 在形成平面四配位 XY₄ (X=C, Si, Ge; Y=B, N) 结构单元中呈现出不同的成键特征。C 原子 s、p 轨道杂化和 B 原子形成 σ 键, 其 p_z 上的孤对电子与周围 B 的 p_z 空轨道共轭形成 π 键。对于 Si 原子, 由于外层有 d 轨道, 可以通过 sp²d 杂化与周围 N 成 σ 键, 同时 N 原子上 p_z 轨道的孤对电子通过和 Si 的 p_z 空轨道相互作用, 形成共轭 π 键。对于 Ge 原子, 可以同时与 B 和 N 形成稳定的平面四配位结构的分子。由于 Ge 的 s 和 p 价轨道能级差较大, s 和 p 轨道难以杂化, 所以 Ge 原子主要通过价原子轨道直接与周围 B 原子形成多中心化学键。这些平面四配位化合物中, ptGe-B 分子的电子强吸收出现在 515 nm 可见光区, 其余 3 种分子的主要吸收均在 200~400 nm 紫外区, 其中 ptSi-N 和 ptGe-N 分子的主要吸收谱的位置和强度基本类似, 分别位于 360 和 230 nm 附近。

参考文献:

[1] VAN'T HOFF J H. A suggestion looking to the extension into space of the structural formulas at present used in chemistry, and a note upon the relation between the optical activity and the chemical constitution of organic

- compounds[J]. Archives Neerlandaises Sciences Exactes et Naturelles, 1874, 9: 445-454.
- [2] PAULING L. The nature of the chemical bond[M]. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1960:111-118.
- [3] MONKHORST H J. Activation energy for interconversion of enantiomers containing an asymmetric carbon atom without breaking bonds[J]. Chemical Communications, 1968 (18): 1111-1112.
- [4] HOFFMANN R, ALDER R W, WILCOX J C F. Planar tetracoordinate carbon[J]. Journal of the American Chemical Society, 1970, 92(16): 4992-4993.
- [5] COLLINS J B, DILL J D, JEMMIS E D, et al. Stabilization of planar tetracoordinate carbon[J]. Journal of the American Chemical Society, 1976, 98(18): 5419-5427.
- [6] COTTON F A, MILLAR M. Tetrakis-(2, 4, 6-trimethoxyphenyl)dichromium. A homologous new compound with an exceedingly short bond[J]. Inorganica Chimica Acta, 1977, 25(3): L105-L106.
- [7] LI X, WANG L S, BOLDYREV A I, et al. Tetracoordinated planar carbon in the Al_4C^- anion. A combined photoelectron spectroscopy and ab initio study[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(25): 6033-6038.
- [8] SORGER K, SCHLEYER P R, FLEISCHER R, et al. Toward planar tetracoordinate carbon in the puckered ladder structures of chelated cyclopropenyllithium aggregates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(29): 6924-6933.
- [9] WANG Z X, SCHLEYER P R. A new strategy to achieve perfectly planar carbon tetracoordination[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(5): 994-995.
- [10] WANG L S, BOLDYREV A I, LI X, et al. Experimental observation of pentaatomic tetracoordinate planar carbon-containing molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(32): 7681-7687.
- [11] PEI Y, AN W, ITO K, et al. Planar pentacoordinate carbon in CA_5^+ : a global minimum[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(31): 10394-10400.
- [12] ISLAS R, HEINE T, ITO K, et al. Boron rings enclosing planar hypercoordinate group 14 elements[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(47): 14767-14774.
- [13] LI Y, LIAO Y, CHEN Z. Be_2C monolayer with quasi-planar hexacoordinate carbons: a global minimum structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(28): 7248-7252.
- [14] LI Y, LIAO Y, VON RAGUÉ SCHLRYER P, et al. Al_2C monolayer: the planar tetracoordinate carbon global minimum[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10784-10791.
- [15] ZHANG Z, LIU X, YAKOBSON B I, et al. Two-dimensional tetragonal TiC monolayer sheet and nanoribbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(47): 19326-19329.
- [16] BOLDYREV A I, LI X, WANG L S. Experimental observation of pentaatomic tetracoordinate planar Si^- and Ge^- containing molecules: MA_4^- and MA_4 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39(18): 3307-3310.
- [17] GUO J C, LI S D. Planar tetra-coordinate Si and Ge in perfectly squared Ni_4Cl_4X complexes[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2007, 816(1/2/3): 59-65.
- [18] SUI J, XU J, DING Y. A template for a planar tetracoordinate heavier group 14 atom: a global study of $C_2Si_2X_q$ ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb; q = +1, 0, -1$)[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(1): 56-60.
- [19] SUN M J, CAO X, CAO Z. Stabilization of planar tetra-coordinate silicon in a 2D-layered extended system and design of a high-capacity anode material for Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2018, 10(22): 10450-10458.
- [20] WÜRTHWEIN E U, VON RAGUÉ SCHLRYER P. Planar tetracoordinate silicon[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1979, 18(7): 553-554.
- [21] ALEXANDROVA A N, NAYHOUSE M J, HUYNH M T, et al. Selected $AB_4^{2-/-}$ ($A = C, Si, Ge; B = Al, Ga, In$) ions: a battle between covalency and aromaticity, and prediction of square planar Si in $SiIn_4^{2-/-}$ [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(43): 14815-14821.

- [22] XU J, DING Y H. Pentaatomic planar tetracoordinate silicon with 14 valence electrons: a large - scale global search of ($n+ m= 4; q= 0, \pm 1, -2; X, Y=$ main group elements from H to Br)[J]. Journal of Computational Chemistry, 2015, 36(6): 355-360.
- [23] EBNER F, GREB L. Calix[4]pyrrole Hydrosilicate: the elusive planar tetracoordinate silicon imparts striking stability to its anionic silicon hydride[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(50): 17409-17412.
- [24] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 2009[cp]. Wallingford, CT, USA: Gaussian Inc, 2009.
- [25] REED A E, WEINSTOCK R B, WEINHOLD F. Natural population analysis[J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 83(2): 735-746.
- [26] ZHURKO G A, ZHURKO D A. ChemCraft: tool for treatment of chemical data[J]. Lite Version Build, 2005, 8: 2005.
- [27] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [28] LU T, CHEN F W. Calculation of molecular orbital composition[J]. Acta Chim. Sinica, 2011, 69, 2393-2406.
- [29] 徐佳, 徐光亮, 王祥云. 中性原子的轨道能量[J]. 化学通报, 1986, 3: 46.
- [30] 朱万强. 原子轨道的能级差对最优杂化轨道的形成影响[J]. 遵义师范学院学报, 2004, 6(4): 55-58.

Structures and bonding properties of one new type of compounds with the planar tetracoordinate carbon, silicon and germanium

ZHANG Caiyun, FANG Lei, ZHANG Yuwei, CAO Zexing*

(Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Extensive density functional theory calculations have been used to explore structures, bonding features, stabilities and spectroscopic properties of a new type of molecules with the planar tetracoordinate carbon (ptC), ptSi, and ptGe. These compounds with the planar CB_4 , SiN_4 , GeN_4 , and GeB_4 moieties are predicted to be stable, both structurally and electronically, according to the structure optimizations and frequency analysis. There is generally a delocalized π bond between the central atom and its surrounding four atoms in such stable planar tetracoordinate compounds, in which C and Si behave as the π donor and acceptor, respectively, while Ge bears the characteristics of both π donor and acceptor. In the compounds of $C_{20}H_{16}N_4X$ ($X=Si$ and Ge), ptSi and ptGe adopt sp^2d hybridization to form σ bonds with the N atoms. Since there is relatively small s-p energy splitting for C without the d orbital, an approximate sp^2 hybridization is responsible for its σ bonding with surrounding B atoms.

Keywords: planar tetracoordinated compounds; density functional theory calculations; chemical bond; electronic spectrum