

# 冲突芳香性 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 纳米团簇转子的理论研究

李永霞<sup>1</sup>, 程雅璇<sup>2</sup>, 郭谨昌<sup>2</sup>

(1. 忻州师范学院化学系, 忻州 034000;

2. 山西大学分子科学研究所, 太原 030006)

**摘要** 基于全局极小搜索和理论计算, 预测了具有冲突芳香性的  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  纳米团簇分子转子. 研究表明,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  全局极小团簇具有独特的三层同轴反夹心结构: 较小畸变的  $\text{B}@B_7$  分子轮为中间层, 上层为一个水平方向的  $\text{Ca}_2$  单元, 下层为一个 Ca 原子. 玻恩-奥本海默分子动力学模拟揭示: 在 300 及 600 K 条件下,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇具有新颖的动力学流变性,  $\text{Ca}_2$  单元可以在伞状  $\text{CaB}_8$  上方围绕中心轴自由旋转. 在单点 CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d) 水平上,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇旋转能垒仅为 0.25 kJ/mol. 电荷数据揭示 3 个 Ca 原子向中间的  $\text{B}@B_7$  分子轮有明显的电荷转移,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇可近似为  $[\text{Ca}_2]^{2+}[\text{B}@B_7]^{4-}[\text{Ca}]^{2+}$  离子化合物. 化学键分析结果表明,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇中间的  $\text{B}@B_7$  分子轮具有  $8\pi$  和  $6\sigma$  离域电子, 为冲突芳香性体系.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇具有冲突芳香性的硼基纳米团簇转子, 进一步拓展了硼基动力学流变性体系的研究领域.

**关键词** 分子转子; 硼合金团簇; 全局极小; 动力学流变性; 冲突芳香性

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250149

## Theoretical Study of the Conflicting-aromatic $\text{Ca}_3\text{B}_8$ Nanocluster Rotor

LI Yongxia<sup>1\*</sup>, CHENG Yaxuan<sup>2</sup>, GUO Jinchang<sup>2\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, China;

2. Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract** The unique structure, properties and potential application prospects of nanocluster molecular rotors have aroused extensive attention from researchers. The electron-deficient nature of boron makes boron-based clusters a fertile ground for designing nanocluster molecular rotors. In 2010, the discovery of the dynamic fluxionality of  $\text{B}_{19}$  cluster initiated the research on boron-based nanocluster molecular rotors. Metal doping is an effective strategy for expanding the family members of boron-based cluster molecular rotors. Among the currently reported boron alloy molecular rotors, the boron cluster units all possess aromaticity. Herein, the first nano-rotor of  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  cluster with conflicting aromaticity has been theoretically predicted, based on computational global-minimum searches and quantum chemical calculations. It features a unique three-layer coaxial inverted sandwich structure: a slightly distorted  $\text{B}@B_7$  molecular wheel serves as the middle layer, with a horizontal  $\text{Ca}_2$  dimer above and a Ca atom below. Born-Oppenheimer molecular dynamics simulations reveal that the boron-based  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  cluster possesses novel dynamic fluxionality: the  $\text{Ca}_2$  dimer can rotate freely on the umbrella-like  $\text{CaB}_8$  base plate around the central axis at 300 and 600 K. The rotation barrier is only 0.25 kJ/mol at the single-point CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d) level.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  can be approximatively formulated as  $[\text{Ca}_2]^{2+}[\text{B}@B_7]^{4-}[\text{Ca}]^{2+}$ , due to the weak B—Ca covalent

收稿日期: 2025-05-26. 网络首发日期: 2025-07-07.

联系人简介: 李永霞, 女, 博士, 讲师, 主要从事计算化学方面的研究. E-mail: liyongxia0126@163.com

郭谨昌, 男, 博士, 教授, 主要从事计算化学方面的研究. E-mail: guojc@sxu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22173053)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22173053).

bonding and obviously charge transfer from the Ca atoms to the boron motif. Chemical bonding analyses reveal that  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  has  $8\pi$  and  $6\sigma$  delocalized electrons on distorted  $\text{B}_8$  wheel, leading to a conflicting-aromatic system.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  represents the first boron alloy nano-rotor with conflicting-aromaticity, further expanding the research field of boron-based fluxional systems.

**Keywords** Molecular rotor; Boron alloy cluster; Global minimum; Fluxionality; Conflicting-aromaticity

近年来, 纳米团簇分子转子的新颖结构、独特性质及潜在的应用前景使其在化学、材料科学领域成为一个新兴研究热点<sup>[1,2]</sup>. 硼基团簇由于硼的缺电子性质而成为纳米团簇分子转子设计的重要来源. 近20多年来, Wang等<sup>[3-5]</sup>采用光电子能谱实验和从头计算相结合的方法研究了系列硼团簇的全局极小结构及其成键特性, 发现含有40个原子以下的阴离子、20个原子以下中性硼团簇具有平面或准平面结构. 这些(准)平面硼团簇外围边缘通常形成刚性的二中心-二电子(2c-2e) B—B键, 而内部为离域的 $\pi$ 和 $\sigma$ 键. 依据休克尔(4n+2)规则(Hückel's rule), 这些离域的 $\pi/\sigma$ 键可赋予硼团簇芳香性、反芳香性、多重芳香性及冲突芳香性<sup>[6-8]</sup>. 一些平面硼基团簇不仅结构新颖, 而且还具有奇特的动力学结构流变性, 为新型纳米团簇分子机器设计提供了新路径.

硼基纳米团簇转子的概念可追溯到2005年Frenking和Schleyer等<sup>[9]</sup>对硼碳二元分子轮团簇的研究. 他们在理论上设计了 $\text{B}_8\text{C}_2$ ,  $\text{B}_9\text{C}_3^{3+}$ 和 $\text{B}_{11}\text{C}_3^+$ 硼碳分子轮团簇, 其中, 内部的 $\text{C}_2/\text{C}_3/\text{C}_5$ 单元可相对于外围的硼环自由旋转. 遗憾的是, 这些硼碳纳米团簇转子仅是高能的局域极小结构, 不可能被实验观测或表征. 2010年, Wang等<sup>[10]</sup>采用光电子能谱实验结合理论计算确定了 $\text{B}_{19}^-$ 的全局极小结构. 它具有准圆形平面同心双环结构, 中心为 $\text{B}\odot\text{B}_5$  (“ $\odot$ ”用来表示平面分子结构的中心)五边形单元, 外围为 $\text{B}_{13}$ 单环. Merino等<sup>[11]</sup>发现 $\text{B}_{19}^-$ 团簇具有奇特的动力学结构流动性, 即在室温下, 内部的 $\text{B}\odot\text{B}_5$ 单元可以相对于外围 $\text{B}_{13}$ 环自由转动.  $\text{B}_{19}^-$ 团簇为首例纳米团簇“Wankel分子马达”. 随后, 准圆形的 $\text{B}_{13}^+$ ,  $\text{B}_{18}^{2-}$ 和 $\text{B}_{18}^{2-}$ 团簇的动力学流变性也被报道<sup>[12-14]</sup>. 直观上, 拉长形状的平面硼团簇难以具有动力学结构流变性, 但事实并非如此. 2015年, Zhai等<sup>[15]</sup>在理论上揭示了 $\text{B}_{11}$ 和 $\text{B}_{11}$ 团簇具有新颖的动力学流变性, 外围硼原子就像一条闭合的柔性链条围绕着中心内核自由滑动, 如同行进中的“坦克履带”. 之后, 他们<sup>[16]</sup>还报道了“双引擎”的 $\text{B}_{15}^+$ 团簇亚纳米“坦克履带”. 2017年, Asmis等<sup>[17]</sup>通过低温离子振动光谱实验确证了 $\text{B}_{13}^+$ 的动力学结构流变行为, 成为纳米团簇动力学流变性硼团簇阳离子研究的一个重要里程碑.

硼纳米团簇转子动力学流变中通常伴有方形和菱形结构的相互转化. 缺乏正方形或准正方形的平面硼团簇, 往往具有高的旋转能垒, 而难以成为分子转子. 2016年, Merino等<sup>[18]</sup>提出金属掺杂是降低旋转能垒的有效方法, 理论预测了硼合金 $\text{IrB}_{12}$ 团簇“Wankel分子马达”, 2017年, Li等<sup>[19]</sup>采用光电子能谱实验结合理论计算的方法, 报道了过渡金属Ta为中心的管状纳米团簇分子转子 $\text{B}_2\text{-Ta@B}_{18}^-$ , 其 $\text{B}_2$ 单元可以相对于下方的鼓形 $\text{Ta@B}_{18}$ 单元自由转动. 2017年, Guo等<sup>[20]</sup>报道了具有双重动力学流变模式的同轴三层 $\text{Be}_6\text{B}_{11}$ 团簇, 类似天体“地月系统”. 四重芳香性( $\pi$ 和 $\sigma$ )为系统提供高度离域的、流变的电子云作为“润滑剂”, 支撑其奇特的动力学流变性. 同年, Wang等<sup>[21]</sup>采用 $\text{Mg}_2$ 单元作为“指针”,  $\text{B}_8$ 分子轮作为基盘, 理论设计了 $\text{Mg}_2\text{B}_8$ 动力学纳米指南针. 之后, 理论研究预测了系列硼合金动力学纳米团簇分子转子: 双层的 $\text{Mg}_2\text{BeB}_8$ ,  $\text{M}_2\text{B}_8^-$ ,  $\text{M}_2\text{B}_8$  (M=Zn, Cd, Hg),  $\text{MB}_7\text{X}_2^-$ ,  $\text{M}_2\text{B}_8\text{X}_2$  (X=Zn, Cd; M=Be, Ru, Os),  $\text{B}_3\text{Al}_4^+$ ,  $\text{Al}_2\text{B}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{B}_8^{[22-27]}$ ; 三层的 $\text{Be}_6\text{B}_{10}^{2-}$ ,  $\text{Li}_4\text{B}_7^-$ ,  $\text{Na}_5\text{B}_7$ ,  $\text{Na}_6\text{B}_7^-$ ,  $\text{Na}_8\text{B}_7^+$ ,  $\text{MgTa}_2\text{B}_6^{[28-32]}$ ; 管状的 $\text{Pd}_3\text{B}_{26}^{[33]}$ . 2022年, Wang等<sup>[34]</sup>采用光电子能谱与理论计算相结合的方法确定了 $\text{Cu}_2\text{B}_8$ 的全局极小结构, 其中 $\text{B}_8$ 分子轮为基盘, 上方为水平方向的 $\text{Cu}_2$ 单元. 随后, Cui等<sup>[35]</sup>报道了其独特的动力学结构流变性. 此外, 一些结构新颖的平面四配位碳纳米团簇分子转子也被报道, 包括 $\text{CaI}_{11}^-$ ,  $\text{CBe}_4\text{H}_6$ ,  $\text{CBe}_2\text{H}_5$ 和 $\text{CB}_2\text{H}_5^{[36-39]}$ .

目前, 已报道的硼合金团簇的分子转子均具有 $\pi/\sigma$ 芳香性. 值得注意的是,  $\text{B}_7^+$ ,  $\text{B}_8^{2-}$ ,  $\text{BeB}_7^+$ ,  $\text{BeB}_8^{2-}$ 具有 $6\pi$ 芳香性. 这些芳香硼基团簇不仅有助于热力学稳定性, 而且有助于体系的动力学流变性. 本文将3个Ca原子与 $\text{B}_8$ 分子轮结合, 理论设计了动力学 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 纳米团簇分子转子. 基于异构体全局搜索和高水平量化计算,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇全局极小(GM)为三层 $\text{Ca}_2\text{-B}\odot\text{B}_7\text{-Ca}$ 反夹心结构. 在室温条件下,  $\text{Ca}_2$ 单元可相对于下方 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 单元绕中心轴自由转动. 从电荷分布的角度来看,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇可近似为

$[\text{Ca}_2]^{2+}[\text{B}\text{C}\text{B}_7]^{4-}[\text{Ca}]^{2+}$ . 与芳香性的硼基转子(如  $\text{Mg}_2\text{B}_8$  纳米指南仪)不同,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  纳米团簇分子转子中的  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮有一定程度的畸变. 成键分析揭示  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  分子转子具有  $8\pi/6\sigma$  冲突芳香性, 研究将进一步丰富硼基纳米团簇分子转子的研究领域.

## 1 理论方法

采用 Coalescence Kick (CK) 异构体搜索程序, 在密度泛函理论 (DFT) PBE0/def2-SVP 水平上对  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的单重态及三重态势能面进行了系统搜索, 共有 4000 个初始结构被检测<sup>[40-43]</sup>. 在 PBE0/6-311+G(d) 水平上, 对 CK 程序搜索得到的前 20 个低能量异构体再重新优化, 并进行频率分析, 以确保结构为势能面上的真正极小结构. 为了获得更为精准的相对能量, 在 CCSD(T)/6-311+G(d) 水平上对 PBE0-D3(BJ)/6-311+G(d) 获得的低能量异构体结构进行了单点能计算<sup>[44]</sup>. 采用 QST2 计算方法确定分子内转动过渡态结构, 并对过渡态结构进行了内禀感应坐标 (IRC) 验证. 在 PBE0/6-31G(d) 密度泛函水平上对  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  纳米团簇进行 BOMD 模拟<sup>[45]</sup>, 模拟温度为 300 和 600 K. 通过自然键轨道 (NBO)、正则分子轨道 (CMOs) 和适应性自然密度划分 (AdNDP) 分析来深入了解  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的成键性质<sup>[46,47]</sup>. 分子轨道成分分析采用 Multiwfn 3.8 程序<sup>[48,49]</sup>. 为了探讨  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的芳香性, 计算了一些特定位置的核独立化学位移 (NICS)  $z$  轴方向的分量值 (NICS<sub>zz</sub>)<sup>[50]</sup>. 电子结构计算均采用 Gaussian 16 程序<sup>[51]</sup> 进行, 分子结构、CMOs 和 AdNDP 分别采用 CYLview 及 Molekel 程序<sup>[52,53]</sup> 完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构及稳定性

图 1 列出了 PBE0/6-311+G(d) 水平上  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的全局极小及前 19 个低能量异构体的优化结构. 相对能量计算基于单点 CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d) 水平, 包含 PBE0/6-311+G(d) 的零点能量 (ZPE) 修正. 图 1 所列的低能量异构体均为三维立体构型, 没有平面或准平面结构.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇全局极小结构 (**1**) 由中间畸变的  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  轮、上方的  $\text{Ca}_2$  单元及下方的 Ca 原子组合而成, 为一个亚纳米级体系, 高度为 0.453 nm, 其  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  轮的直径约为 0.317 nm. 在 PBE0/6-311+G(d) 水平上, 结构 **1** 的最低振动频率为  $30.0\text{ cm}^{-1}$ , 为体系势能面上的真正极小结构. 在 PBE0/6-311+G(d) 水平上对结构 **1** 的波函数稳定性进行了检验, 结果表明, 其波函数稳定性良好. 还采用 TPSSh, B3LYP 和 MP2 方法在 PBE0/6-311+G(d) 基组水平上对结构 **1** 进行了结构优化和频率计算, 最低振动频率分别为  $26.7$ ,  $15.4$  和  $15.1\text{ cm}^{-1}$ , 表明 PBE0 方法是可靠的. 与全局极小结构 **1** 能量最近的异构体 **2** 也具有三层反夹心结构: 中间层为  $\text{B}_8$  单环; 上方  $\text{Ca}_2$  单元如同指针, 一端在中心, 另一端在边缘; 下方为单一的 Ca 原子. 结构 **2** 的能量比结构 **1** 高  $33.24\text{ kJ/mol}$ . 异构体 **3** 为三重态结构, 其中,  $\text{B}_8$  单元为外围含有一个桥硼原子的分子轮  $\text{B}\text{C}\text{B}_6$  结构, 上方的  $\text{Ca}_2$  单元类似指针, 而另外一个 Ca 原子以桥基方式与  $\text{B}_8$  单元外围的硼原子键连. 所有的结构中 8 个硼原子均彼此形成一个整体单元, 3 个 Ca 原子其一侧或两侧, 不甚规则. 相对能量结果表明, 结构 **1** 为  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇势能面上真正的全局极小 (GM) 结构. 支持信息中给出了 PBE0/6-311+G(d) 水平上  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇前 20 个低能量结构的坐标.

图 2(A)~(C) 分别给出了  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇全局极小结构的键长、韦伯键级 (WBIs) 和自然布居分析 (NPA) 电荷. Ca1—Ca2 键长为  $0.335\text{ nm}$ , 比 Pyykkö 建议的共价 Ca—Ca 单键长度 ( $0.342\text{ nm}$ ) 略短, 相应的  $\text{WBI}_{\text{Ca-Ca}}$  为  $0.89$ , 表明两个 Ca 原子之间形成共价  $\sigma$  单键<sup>[54]</sup>. 在所有硼原子中, B11 离 Ca1 最近, Ca1—B11 的键长为  $0.262\text{ nm}$ , 比 Ca—B 共价单键长 ( $0.256\text{ nm}$ ) 略长. Ca1 与硼原子间的 WBI 介于  $0.02\sim 0.07$  之间, 表明它们之间为离子键. Ca3 与硼原子之间的键长介于  $0.256\sim 0.279\text{ nm}$ , 相对较小的 WBI ( $0.10\sim 0.18$ ) 表明 Ca3 与  $\text{B}_8$  轮之间存在较弱的共价键. 受 3 个 Ca 原子的影响, 中间  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  轮的结构发生了一定程度的畸变, 其中, B5, B6, B9 和 B11 凸出, B4, B7, B8 和 B10 明显凹陷, 最凸的硼原子与最凹的硼原子的垂直差为  $0.076\text{ nm}$ . 中心硼原子与外围硼原子之间的键长也有明显差异, 最短的是  $0.171\text{ nm}$  (B9—B11), 最长的是  $0.196\text{ nm}$  (B4—B11). 径向 B—B 键的 WBI 介于  $0.38\sim 0.76$  之间, 表明

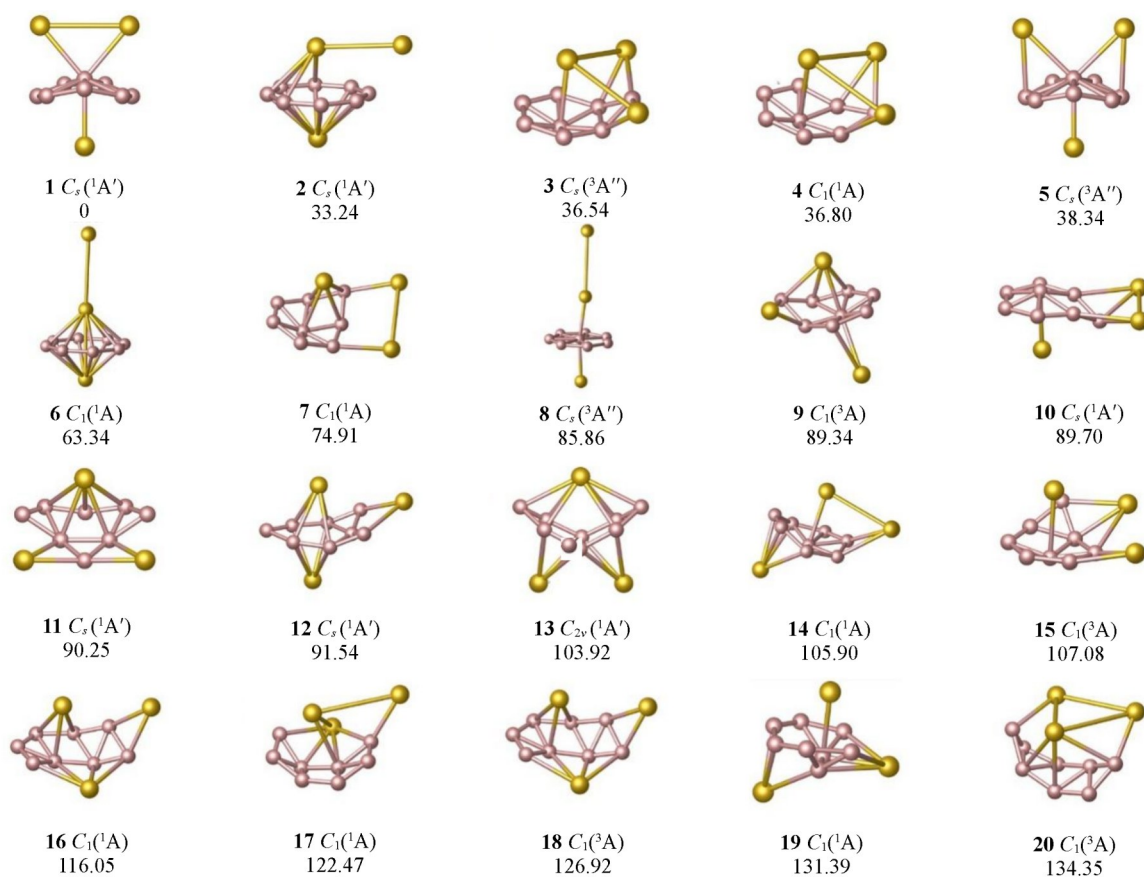


Fig. 1 Optimized global minimum(GM, 1) structure and nineteen low-lying isomers(2—20) of  $Ca_3B_8$  at the PBE0/6-311+G(d) level

Relative energies are listed in kJ/mol at the single-point CCSD(T)/6-311+G(d) level using their PBE0 geometries, with ZPE corrections at PBE0/6-311+G(d).

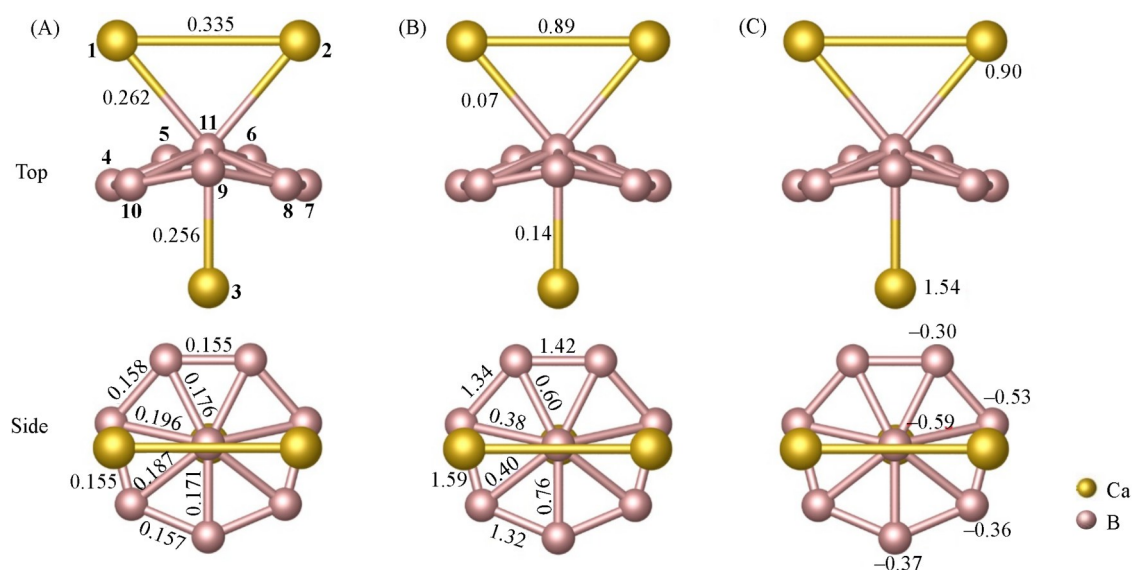


Fig. 2 Bond distances(nm) (A), Wiberg bond indices(WBIs) (B), and natural population analysis(NPA) charges(|e|)(C) of  $Ca_3B_8$  cluster at the PBE0/6-311+G(d) level

有一定的离域键特征. 外围硼环的 B—B 键长介于 0.155~0.158 nm, 明显短于单键(上限为 0.170 nm), 对应的 WBI 在 1.32~1.59 之间, 表明硼硼之间除二中心二电子(2c-2e)  $\sigma$  键外, 还有一定的离域键作用.

硼原子的电负性为2.04, 而碱土金属Ca原子的电负性仅为1.00. Ca和B原子之间的电负性差异主导着 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 中原子的电荷分布, 3个Ca原子向中间的 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 轮有明显的电子转移. 如图2所示,  $\text{Ca}_2$ 单元携带1.80|e|的正电荷, 而Ca3原子携带1.54|e|的正电荷, 3个Ca原子共携带的正电荷为3.34|e|.  $\text{B}\odot\text{B}_7$ 单元上硼原子所携带的电荷范围为-0.30~-0.59|e|. 值得注意的是, 中心的B11原子携带的负电荷最多, 距Ca原子较近的硼环上硼原子携带相对较多的负电荷. 从静电作用的角度,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇可近似为 $[\text{Ca}_2]^{2+}[\text{B}_8]^{4-}[\text{Ca}]^{2+}$ . 为了进一步确定 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 的热力学稳定性, 设计了3个反应: (1)  $\text{Ca}_2\text{B}_8+\text{Ca}=\text{Ca}_3\text{B}_8$ ; (2)  $\text{B}_8+3\text{Ca}=\text{Ca}_3\text{B}_8$ ; (3)  $8\text{B}+3\text{Ca}=\text{Ca}_3\text{B}_8$ , 在PBE0/6-311+G(d)水平上计算了3个反应前后的能量变化( $\Delta E=-135.3, -675.4$ 和 $4223.3$  kJ/mol), 包括零点修正, 反应(1)和(2)均为高放热反应, 表明三层 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇在热力学上容易形成.

## 2.2 动力学结构流变性

如图3所示,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇GM结构的最小振动频率为 $30\text{ cm}^{-1}$ [图3(A)], 对应 $\text{Ca}_2$ 单元与 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 轮的相对转动. 沿着该振动位移向量方向, 容易找到 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇的过渡态(TS)结构, 其具有一个 $31.7i\text{ cm}^{-1}$ 的振动虚频[图3(B)]. 在CCSD(T)/6-311+G(d)//PBE0/6-311+G(d)水平上, GM和TS之间的能垒为0.25 kJ/mol, 表明 $\text{Ca}_2$ 单元与 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 轮的相对转动较易进行. 图S1(见本文支持信息)列出了PBE0/6-311+G(d)水平上 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇TS结构的键长、韦伯键级及NPA电荷, 与GM的相应数据类似, 即 $\text{Ca}_2$ 单元的转动对结构的键长、键级、电荷等影响较小. BOMD模拟结果完全支持上述推断. BOMD模拟理论水平为PBE0/6-31G(d), 在模拟过程中采用随机的原子初始速度, 记录20 ps的BOMD轨迹. 截取部分600 K下BOMD模拟数据制作的动画视频(见本文支持信息). 该动画视频展示了 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇GM的动力学结构流变过程, 视频中 $\text{Ca}_2$ 单元在约4 ps可相对于下方的 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 轮顺时针转动两圈.

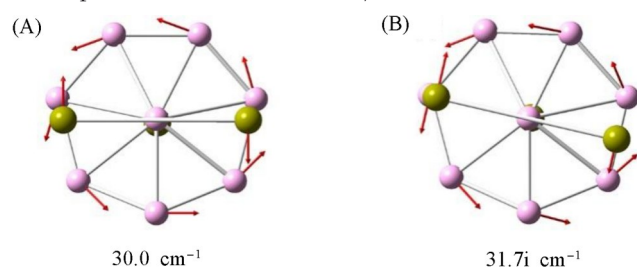


Fig. 3 Displacement vectors of soft vibrational mode of the GM(A) and imaginary soft vibrational mode of the TS(B)

假定 $\text{Ca}_2$ 单元悬浮在 $\text{B}\odot\text{B}_7$ 轮分子轮上方并沿顺时针方向转动,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇分子内转动的动力学结构演化过程如图4所示. 从全局极小结构GM1出发,  $\text{Ca}_2$ 单元沿分子轴旋转 $25.72^\circ$ 才能达到旋转势垒的最大值, 即过渡态 $\text{TS}_{1,2}$ . 通过将 $\text{Ca}_2$ 单元再旋转 $25.72^\circ$ 达到 $\text{GM}_2$ , 继而达到 $\text{TS}_{2,3}$ 和 $\text{GM}_3$ . 在动力学模拟过程中, GM与TS之间转换不断重复.

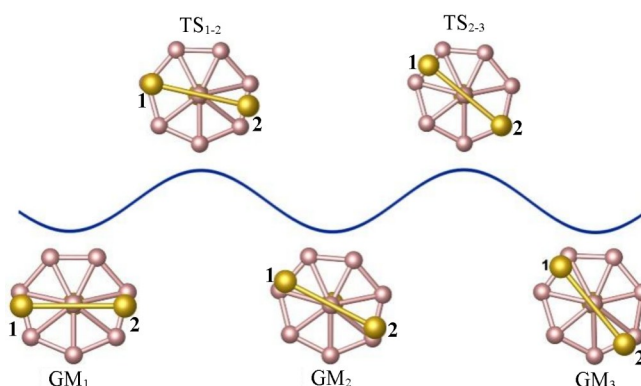
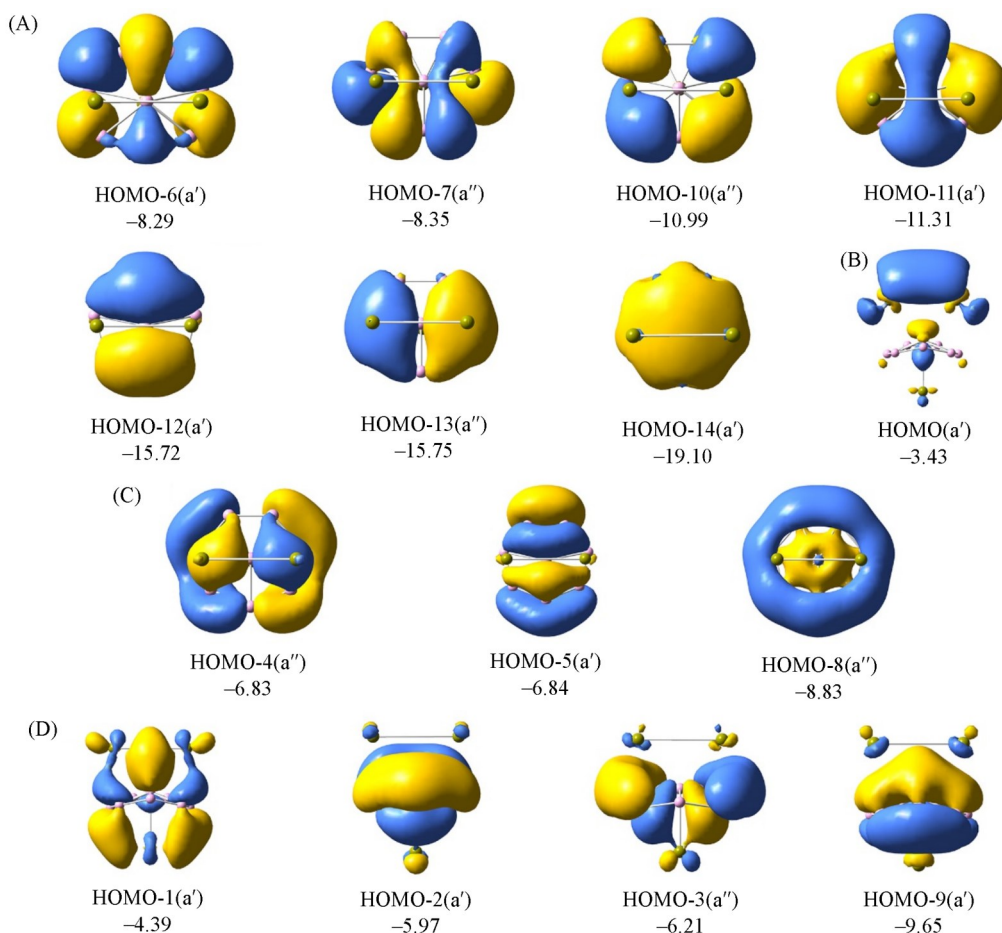


Fig. 4 Structural evolution of  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  cluster during the dynamic rotation of  $\text{Ca}_2$  dimer with respect to the  $\text{B}\odot\text{B}_7$  baseplate

The  $\text{Ca}_2$  dimer is assumed to rotate clockwise in the presentation.

### 2.3 成键分析

为了探讨  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的成键特征, 对其进行了正则分子轨道分析.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇共有 30 个价电子, 占据 15 个分子轨道. 如图 5(A)~(D) 所示, 根据这些轨道中原子轨道类型及表 S1 (见本文支持信息) 中所列原子轨道的贡献大小, 可将其分为 4 组: (A) 组包含对应于  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  单元外环的 7 个  $\sigma$  型轨道, 由 B 原子  $s/p_i$  轨道成分构成, “t” 代表沿  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  外环 B 原子的切线方向. (B) 组仅有最高占据分子轨道(HOMO), 该轨道主要为 Ca 4s 原子轨道的贡献, 对应定域的 Ca-Ca 2c-2e  $\sigma$  键. (C) 组包含 3 个  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮上的离域  $\sigma$  轨道, 主要为 B 原子  $p_i$  轨道成分的贡献, “r” 代表沿  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮的径向方向. (D) 组包含 4 个  $\pi$  型分子轨道. 值得注意的是, 依据 Hückel  $(4n+2)$  芳香性规则,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇应具有  $8\pi$  反芳香性和  $6\sigma$  芳香性, 即冲突芳香性.



**Fig. 5** Canonical molecular orbitals(CMOs) for the GM of  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  cluster

(A) Seven  $\sigma$  CMOs for the periphery of  $\text{B}_7$  ring; (B) one  $\sigma$  bond associated with the  $\text{Ca}_2$  dimer; (C) three delocalized  $\sigma$  CMOs for the  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  wheel; (D) four delocalized  $\pi$  CMOs. The corresponding orbital energies are shown in eV.

与正则分子轨道分析相比, 作为 NBO 拓展的适应性自然密度划分(AdNDP)方法对于体系的成键本质往往能给出更为直观的结果. AdNDP 方法不仅可以描述体系中经典的 2c-2e, 3c-2e 键, 还可以拓展呈现  $nc$ -2e 键( $n$  值  $\leq$  体系中原子数). 图 6 列出了  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇全局极小结构的 AdNDP 成键模式. 图 6(A) 为  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  (1) 中  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮上形成的 7 个 2c-2e B—B  $\sigma$  键; 图 6(B) 为上方  $\text{Ca}_2$  单元形成的 2c-2e Ca—Ca 定域  $\sigma$  键; 图 6(C) 为 3 个覆盖整个  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮的 8c-2e 离域  $\sigma$  键; 图 6(D) 为 3 个覆盖整个  $\text{B}\text{C}\text{B}_7$  分子轮的 8c-2e 离域  $\pi$  键及 1 个离域于整个体系的 11c-2e 离域  $\pi$  键. 图 6 中 AdNDP 轨道的电子占据数(ON)均接近于理想的 2.00 |e|. 需要指出的是, 如果将 11c-2e 近似 8c-2e, 则相应的 ON 值为 1.61 |e|[图 6(D)], 揭示 Ca 原子与 B 原子之间的作用不能被忽视, 同时正是该作用使得上方  $\text{Ca}_2$  单元在动力学模拟过程中能始终沿着中心轴转动而不会偏滑.

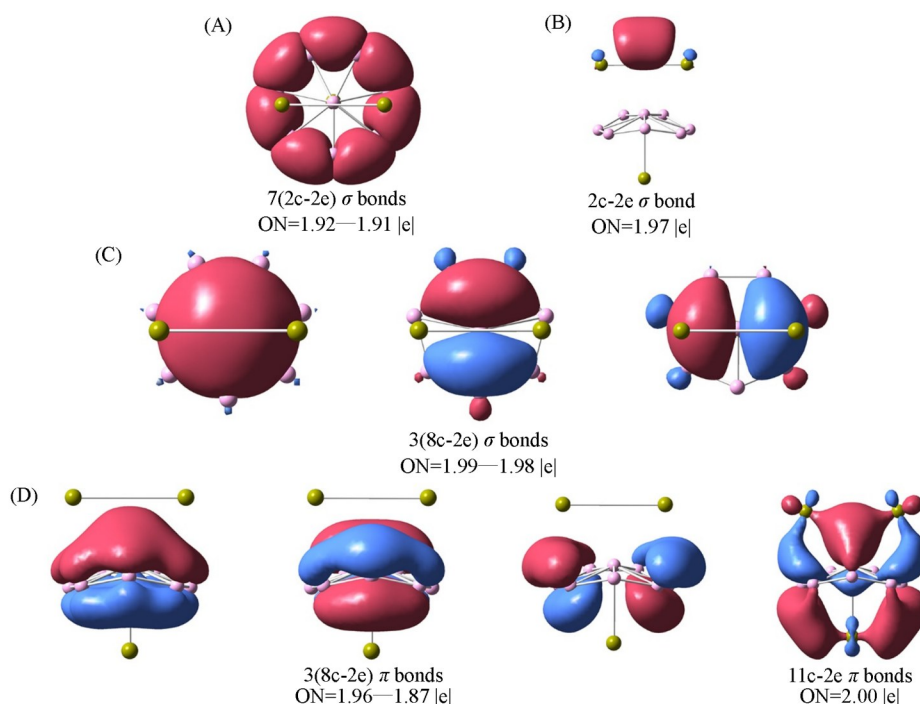


Fig. 6 AdNDP bonding pattern for GM of  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  cluster with occupation numbers(ONs, in |e|)

(A) Seven 2c-2e B—B  $\sigma$  bonds; (B) one 2c-2e Ca—Ca  $\sigma$  bond; (C) three 8c-2e delocalized  $\sigma$  bonds; (D) three 8c-2e delocalized  $\pi$  bonds and one 11c-2e delocalized  $\pi$  bond.

## 2.4 冲突芳香性

芳香性是一个十分重要的化学概念,是理解经典的芳香族化合物成键性质的基础.随着大量新颖化合物的出现,芳香性概念不断被丰富和拓展.反芳香性和冲突芳香性对新颖化合物离域键特征进行精准定性提供了支持.通常,芳香性体系具有一些共同特点:键长均匀、结构稳定、电子离域性强等. $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇中 $\text{B}\text{C}\text{B}_7$ 分子轮并非完美的平面结构,而是存在一定的畸变,表明该团簇不可能是完美的芳香性体系.前面的NPA电荷分析揭示, $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇中3个Ca原子主要作为电子供体,将4个电子转移到 $\text{B}\text{C}\text{B}_7$ 分子轮单元,高度的离子化使得 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇本质为 $[\text{Ca}_2]^{2+}[\text{B}_8]^{4-}[\text{Ca}]^{2+}$ .上方的两个Ca原子之间形成定域的2c-2e共价单键,下方的Ca则基本以 $\text{Ca}^{2+}$ 离子形式存在,它们对 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇整体的电子离域贡献微乎其微.这样, $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇整体是否具有芳香性实际由局域的 $\text{B}\text{C}\text{B}_7$ 分子轮单元决定,即 $\text{B}\text{C}\text{B}_7$ 单元的芳香性特征可看作团簇整体的芳香性特征.

正则分子轨道和适应性自然密度划分分析揭示, $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇全局极小结构有3个离域 $\sigma$ 键和4个离域 $\pi$ 键,依据休克尔 $4n+2$ 芳香性规则,其具有 $6\sigma$ 芳香性和 $8\pi$ 反芳香性,即整体具有冲突芳香性.为了进一步定量揭示 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇的冲突芳香性特征,在PBE0/6-311+G(d)水平上计算了 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇中硼三角中心及其上方0.1 nm处核独立化学位移在z轴方向的分量值( $\text{NICS}_{zz}$ ).如图7所示,所有硼三角中心的 $\text{NICS}_{zz}$ 值均为较大的负值(-28.30~-50.74),表明体系具有明显的 $\sigma$ 芳香性;两处硼三角中心上方0.1 nm处 $\text{NICS}_{zz}$ 值均为较大的正值(7.12, 16.32),表明 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇具有一定的 $\pi$ 反芳香性特征.综合所有 $\text{NICS}_{zz}$ 数据,可确定 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇具有冲突芳香性.

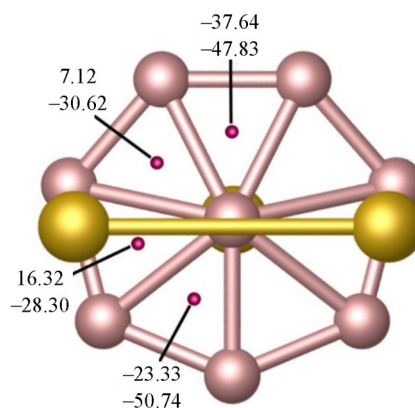


Fig. 7 Nucleus independent chemical shifts in the  $z$  direction( $\text{NICS}_{zz}$ ) for  $\text{Ca}_3\text{B}_8(1)$  cluster

$\text{NICS}_{zz}(0)$  (black color) is calculated at the center of a  $\text{B}_3$  triangle, whereas  $\text{NICS}_{zz}(0.1)$  (red color) is calculated at 0.1 nm above the  $\text{B}_3$  triangle centers.

## 2.5 理论模拟的红外光谱

$\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇具有良好的热力学稳定性及独特的动力学流变性,为了便于其进一步的实验表征,在PBE0/6-311+G(*d*)理论水平上预测了其红外光谱(图8).

如图8所示,  $163\text{ cm}^{-1}$ 处存在的峰主要源于Ca—Ca伸缩振动;  $228\text{ cm}^{-1}$ 处存在的峰对应于中心硼原子与钙原子间B—Ca键的伸缩振动,而  $383\text{ cm}^{-1}$ 处存在的峰则对应于外围硼原子与Ca原子B—Ca键的伸缩振动;  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇的最强吸收峰( $570\text{ cm}^{-1}$ )和次强峰( $545\text{ cm}^{-1}$ ),主要由中心硼原子沿着中心轴趋向平面的振动引起,为B—B, B—Ca伸缩振动的复合峰.  $811\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应硼分子轮的“呼吸式”环振动.  $1006\text{ cm}^{-1}$ 处存在的峰源于中心与外围硼原子B—B键的伸缩振动,而  $1230\text{ cm}^{-1}$ 处存在的吸收峰则源于硼环上B—B键的伸缩振动. 由于 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇结构和成键的独特性,多数吸收峰为复合峰.

## 2.6 配体修饰

团簇的化学稳定性与其前线轨道关联密切. 图9给出了 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇的HOMO、最低空轨道(LUMO)及其能隙. HOMO轨道主要为上方两个金属Ca原子的贡献, Ca原子较小的电负性使 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇相对容易失去电子; LUMO轨道主要为下方Ca原子的贡献, 体系不易从外获得电子.  $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇由于3个Ca原子的存在而易被氧化而失去电子.

配体修饰或保护是实验合成、表征纳米团簇的一条重要且有效的途径. 如, 2024年, Yao等<sup>[55]</sup>采用炔基和和膦配体保护, 合成并表征了一种新型铜纳米簇 $[\text{Cu}_7(\text{PPh}_3)_{10}(\text{PE})_3(\text{CH}_3\text{O})]$ 配合物. 2019年, Zhou等<sup>[56]</sup>合成并表征了 $\text{C}_6\text{H}_6$ 为配体的 $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  ( $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$ )配合物. 2022年, 我们与合作者采用配体氮杂环卡宾 $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ 为配体, 与 $\text{SiSb}_3\text{M}_3^+$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )中的碱土金属结合, 设计了稳定性良好的平面六配位硅团簇复合物<sup>[57]</sup>. 受上述研究启发, 采用氮杂环卡宾 $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6$ 作为配体对 $\text{Ca}_3\text{B}_8$ 团簇进行修饰. 图10(A)和(B)分别给出了PBE0/6-311+G(*d*)水

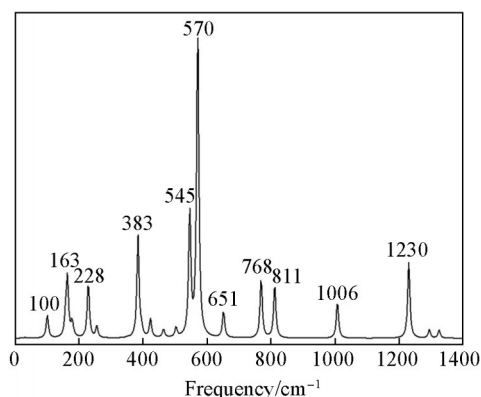


Fig. 8 Simulated infrared spectrum of  $\text{Ca}_3\text{B}_8(1)$  cluster at the PBE0/6-311+G(*d*) level

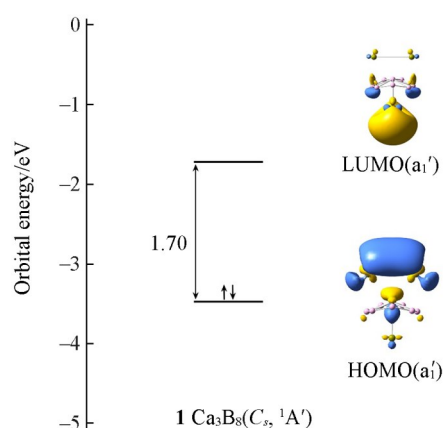


Fig. 9 HOMO, LUMO and its energy gap of  $\text{Ca}_3\text{B}_8(1)$  cluster at the PBE0/6-311+G(*d*) level

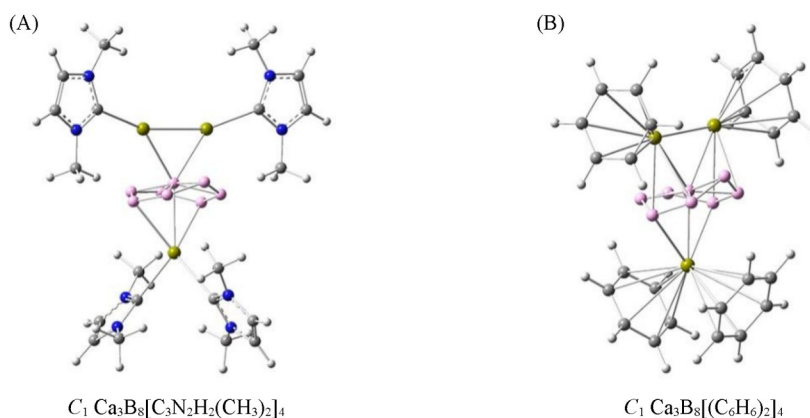


Fig. 10 Optimized structures of  $\text{Ca}_3\text{B}_8[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_4$ (A) and  $\text{Ca}_3\text{B}_8(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ (B) at the PBE0/6-311+G(*d*) level

平上  $\text{Ca}_3\text{B}_8[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_4$  及  $\text{Ca}_3\text{B}_8(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  配合物的优化构型, 它们均为真正的极小结构, 其中,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  单元结构基本保持, 相应键长比  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇中略有增加 {如  $\text{Ca}_3\text{B}_8[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_4$  和  $\text{Ca}_3\text{B}_8(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  中 Ca—Ca 键长分别为 0.339 和 0.341 nm, 而  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇中 Ca—Ca 键长为 0.335 nm}。需要指出的是, 配体修饰后的配合物  $\text{Ca}_3\text{B}_8[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]_4$  和  $\text{Ca}_3\text{B}_8(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  最小振动频率已不再对应  $\text{Ca}_2$  单元相对于  $\text{B}_8$  分子轮的转动模式, 它们没有  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的动力学结构流变性。这些配合物具有较好的化学稳定性, 多个缺电子硼原子的存在使得它们在新型还原剂设计和开发方面具有潜在的应用前景。

### 3 结 论

全局极小结构搜索及高精度量化计算结果表明,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇的全局极小呈三层  $\text{Ca}_2\text{-B}\text{C}\text{B}_7\text{-Ca}$  反三明治结构。动力学模拟揭示  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇具有独特的动力学结构流变性, 其  $\text{Ca}_2$  单元可在伞状  $\text{CaB}_8$  上方围绕中心轴自由旋转。化学成键及 NICS 分析结果表明,  $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇具有  $6\sigma/8\pi$  冲突芳香性。 $\text{Ca}_3\text{B}_8$  团簇作为首例具有冲突芳香性的硼基纳米团簇分子转子, 将进一步拓宽分子转子的设计路径, 丰富纳米团簇分子机器的研究领域。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250149>。

### 参 考 文 献

- [1] Jalife S., Liu L., Pan S., Cabellos J. L., Osorio E., Lu C., Heine T., Donald K. J., Merino G., *Nanoscale*, **2016**, 8(40), 17639—17644
- [2] Pan S., Barroso J., Jalife S., Heine T., Asmis K. R., Merino G., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52(9), 2732—2744
- [3] Sergeeva A. P., Popov I. A., Piazza Z. A., Li W. L., Romanescu C., Wang L. S., Boldyrev A. I., *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47(4), 1349—1358
- [4] Zhai H. J., Zhao Y. F., Li W. L., Chen Q., Bai H., Hu H. S., Piazza Z. A., Tian W. J., Lu H. G., Wu Y. B., Mu Y. W., Wei G. F., Liu Z. P., Li J., Li S. D., Wang L. S., *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 727—731
- [5] Wang L. S., *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2016**, 35, 69—142
- [6] Zhai H. J., Kiran B., Li J., Wang L. S., *Nat. Mater.*, **2003**, 2(12), 827—833
- [7] Jian T., Chen X. N., Li S. D., Boldyrev A. I., Li J., Wang L. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(13), 3550—3591
- [8] Barroso J., Pan S., Merino G., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(3), 1098—1123
- [9] Erhardt S., Frenking G., Chen Z. F., Schleyer P. V. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(7), 1078—1082
- [10] Huang W., Sergeeva A. P., Zhai H. J., Averkiev B. B., Wang L. S., Boldyrev A. I., *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 202—206
- [11] Jiménez-Halla J. O. C., Islas R., Heine T., Merino G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 33(49), 5668—5671
- [12] Martínez-Guajardo G., Sergeeva A. P., Boldyrev A. I., Heine T., Ugalde J. M., Merino G., *Chem. Commun.*, **2011**, 47(22), 6242—6244
- [13] Moreno D., Pan S., Zeonjuk L. L., Islas R., Osorio E., Martínez-Guajardo G., Chattaraj P. K., Heine T., Merino G., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(60), 8140—8143
- [14] Tai T. B., Ceulemans A., Nguyen M. T., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18(15), 4510—4512
- [15] Wang Y. J., Zhao X. Y., Chen Q., Zhai H. J., Li S. D., *Nanoscale*, **2015**, 7(38), 16054—16060
- [16] Wang Y. J., You X. R., Chen Q., Feng L. Y., Wang K., Ou T., Zhao X. Y., Zhai H. J., Li S. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(23), 15774—15782
- [17] Fagiani M. R., Song X., Petkov P., Debnath S., Gewinner S., Schöllkopf W., Heine T., Fielicke A., Asmis K. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(2), 501—504
- [18] Liu L., Moreno D., Osorio E., Castro A. C., Pan S., Chattaraj P. K., Heine T., Merino G., *RSC Adv.*, **2016**, 6(32), 27177—27182
- [19] Li W. L., Jian T., Chen X., Li H. R., Chen T. T., Luo X. M., Li S. D., Li J., Wang L. S., *Chem. Commun.*, **2017**, 53(10), 1587—1590
- [20] Guo J. C., Feng L. Y., Wang Y. J., Jalife S., Vásquez-Espinal A., Cabellos J. L., Pan S., Merino G., Zhai H. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(34), 10174—10177
- [21] Wang Y. J., Feng L. Y., Guo J. C., Zhai H. J., *Chem. Asian J.*, **2017**, 12(22), 2899—2903
- [22] Zhang X. Y., Guo J. C., *J. Mol. Model.*, **2020**, 26(2), 30
- [23] Yu R., Barroso J., Wang M. H., Liang W. Y., Chen C., Zarate X., Orozco-Ic M., Cui Z. H., Merino G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(21), 12312—12320
- [24] Yu R., Yan G. R., Liu Y. Q., Cui Z. H., *J. Comput. Chem.*, **2023**, 44(3), 240—247

- [25] Bai L. X., Orozco-Ic M., Zarate X., Sundholm D., Pan S., Guo J. C., Merino G., *Molecules*, **2022**, 27(21), 7407
- [26] Yue R. X., Gao S. J., Han P. F., Zhai H. J., *RSC Adv.*, **2023**, 13(3), 1964—1973
- [27] Xu J. K., Zhang H. Y., Cui L. J., Cui Z. H., *J. Chem. Phys.*, **2024**, 161(17), 174306
- [28] Feng L. Y., Guo J. C., Li P. F., Zhai H. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20(35), 22719—22729
- [29] Wang Y. J., Feng L. Y., Zhai H. J., *Chem. Asian J.*, **2019**, 14(17), 2945—2949
- [30] Han P. F., Wang Y. J., Feng L. Y., Gao S. J., Sun Q., Zhai H. J., *Molecules*, **2023**, 28(7), 3276
- [31] Wang Y. J., Feng L. Y., Zhai H. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21(33), 18338—18345
- [32] Liu F. L., Guo J. C., Zhai H. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, 26(7), 6049—6057
- [33] Feng L. Y., Guo J. C., Wang Y. J., Zhang X. Y., Zhai H. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25(39), 26443—26454
- [34] Chen W. J., Choi H. W., Yuan D. F., Boldyrev A. I., Wang L. S., *J. Vac. Sci Technol. A*, **2022**, 40(4), 042201
- [35] Xu J. K., Zhang H. Y., Cui Z. H., *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(39), 18502—18507
- [36] Bai L. X., Barroso J., Orozco-Ic M., Ortiz-Chi F., Guo J. C., Merino G., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(33), 4966—4969
- [37] Jin B., Yuan C. X., Guo J. C., Wu Y. B., *Nanoscale*, **2024**, 16(9), 4778—4786
- [38] Jin B., Yan M., Feng L. Y., Miao C. Q., Wang Y. J., *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(15), e202304134
- [39] Jin B., Wang Z. R., Yan M., Feng L. Y., Miao C. Q., Wang Y. J., *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(51), e202402132
- [40] Saunders M., *J. Comput. Chem.*, **2004**, 25(5), 621—626
- [41] Bera P. P., Sattelmeyer K. W., Saunders M., Schaefer III H. F., Schleyer P. V. R., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110(13), 4287—4290
- [42] Sergeeva A. P., Averkiev B. B., Zhai H. J., Boldyrev A. I., Wang L. S., *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134, 224304
- [43] Adamo C., Barone V., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110(13), 6158—6170
- [44] Pople J. A., Head-Gordon M., Raghavachari K., *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87(10), 5968—5975
- [45] Millam J. M., Bakken V., Chen W., Hase W. L., Schlegel H. B., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 3800—3805
- [46] Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F. A., *Chem. Rev.*, **1988**, 88(6), 899—926
- [47] Zubarev D. Y., Boldyrev A. I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10(34), 5207—5217
- [48] Lu T., Chen F., *J. Comput. Chem.*, **2012**, 33(5), 580—592
- [49] Lu T., *J. Chem. Phys.*, **2024**, 161(8), 082503
- [50] Schleyer P. V. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H. J., Hommes N. J. R. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(26), 6317—6318
- [51] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
- [52] Legault C. Y., *CYView*, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009**, <http://www.cylview.org>
- [53] Varetto U., *Molekel 5.4.0.8*, Swiss National Supercomputing Center, Manno, Switzerland, **2009**
- [54] Pyykkö P., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119(11), 2326—2337
- [55] Xiong J., Wu M., Yao L. *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(5), 887—893
- [56] Wang Q., Pan S., Wu Y. B., Deng G., Bian J. H., Wang G., Zhao L., Zhou M., Frenking G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(34), 17365—17374
- [57] Chen C., Wang M. H., Feng L. Y., Zhao L. Q., Guo J. C., Zhai H. J., Cui Z. H., Pan S., Merino G., *Chem. Sci.*, **2022**, 13(27), 8045—8051

(Ed.: Y, K, S)