

硼基反三明治 Ta₂B₆ 团簇的化学成键模型

刘芳林, 翟华金*

(山西大学 分子科学研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 硼基反三明治团簇是一类新型复合团簇。团簇 Ta₂B₆ 是其中一个典型体系, 已报道的化学成键图像存在缺陷。本文运用一系列现代化学键分析工具详尽地研究团簇 Ta₂B₆ 的化学成键和芳香性。研究表明: 该团簇具有 6 π /6 σ 双重芳香性, 它们均符合休克尔 (4n+2) 电子计数规则。该结论区别于文献中相关的 12 π /4 σ 电子计数。每个 Ta 中心保留 2 个近似非键 5d 电子, 但不是孤对。团簇中没有显著的金属间相互作用。同时, 团簇中 B-B 骨架 σ 键显示一定程度的菱形 Ta-B₂-Ta 四中心两电子特征, 而不是经典路易斯两中心两电子键, 这种成键现象在分子体系中是鲜见的。本工作提出的成键模型有望拓展至其他反三明治团簇体系。

关键词: 硼基 B-Ta 合金团簇; 反三明治团簇; 化学键; 双重 π/σ 芳香性; 适应性自然密度划分

中图分类号: O641 文献标志码: A 文章编号: 0253-2395(2025)04-0775-09

Chemical Bonding of Boron-based Inverse Sandwich Ta₂B₆ Cluster Revisited

LIU Fanglin, ZHAI Huajin*

(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Boron-based inverse sandwich clusters are a new class of compound systems, for which D_{6h} Ta₂B₆ cluster is a typical example. However, the existing chemical bonding model of inverse sandwich Ta₂B₆ cluster has fundamental flaws and an indepth revisiting of the system is warranted. In this work, chemical bonding and aromaticity of Ta₂B₆ cluster are studied computationally using an array of modern quantum chemistry tools, which include canonical molecular orbital (CMO) analysis, adaptive natural density partitioning (AdNDP), electron localization functions (ELFs), and nucleus-independent chemical shifts (NICSs). The concerted results reveal 6 π /6 σ double aromaticity in the cluster, conforming to the (4n+2) Hückel rule. The observation differs distinctly from the prior 12 π /4 σ electron counting in the literature. Each Ta center maintains two 5d electrons that are essentially nonbonding, albeit they do not form a lone pair. There is not direct Ta-Ta bonding in the system. The skeleton σ framework along B₆ ring is shown to possess a certain extent of rhombic Ta-B₂-Ta four-center two-electron (4c-2e) character. It does not have strict Lewis-type σ single bonds, which is rare in molecular systems. The present bonding model may be extended to other inverse sandwich clusters.

Key words: boron-based B-Ta alloy clusters; inverse sandwich clusters; chemical bonding; double π/σ aromaticity; adaptive natural density partitioning (AdNDP)

0 引言

硼是元素周期表中的一种独特元素, 展示结构多样性、化学成键复杂性和丰富物理化学

性质, 究其根源在于硼原子的缺电子特性。硼团簇和硼基复合团簇近年来受到国内外学者的广泛关注。从 2000 年开始, 科研工作者通过气相光电子能谱学等实验和量子化学理论计算相

收稿日期: 2023-10-12; 接受日期: 2024-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(21873058; 21573138)

作者简介: 刘芳林(1986-), 女, 山西吕梁人, 博士研究生, 研究方向为纳米团簇与计算化学。E-mail: liufanglin01@163.com

* 通信作者: 翟华金(ZHAI Huajin), E-mail: hj.zhai@sxu.edu.cn

引文格式: 刘芳林, 翟华金. 硼基反三明治 Ta₂B₆ 团簇的化学成键模型[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025, 48(4): 775-783. DOI: 10.13451/j.sxu.ns.2024067.

结合,系统地研究了纯硼团簇 B_n^- ($n=3\sim 42$),发现包括平面与准平面团簇^[1]、硼球烯或全硼富勒烯^[2]、硼墨烯^[3-4]等多样新型纳米结构。受中心有一个硼原子的平面轮状结构 B_8^- 、 B_9^- 团簇^[5]的启发,掺杂一个过渡金属原子的 MB_n^- 团簇^[6-14]被相继发现,例如 CoB_8^- 、 ReB_9^- 、 RhB_9^- 、 TaB_{10}^- 和 NbB_{10}^- 等以过渡金属为中心的分子轮体系。由于 d 轨道具有强成键能力,过渡金属掺杂硼团簇除可形成分子轮之外,还能够形成半三明治和鼓状等纳米结构,比如: PrB_7^- 、 CoB_{16}^- 、 MnB_{16}^- 、 TaB_{20}^- ^[10-13] 等。2013 年 Xie 等率先研究掺杂两个过渡金属原子的复合 $Ta_2B_x^-$ ($x=2\sim 5$) 团簇^[15]。随后,他们对反三明治结构 $Ta_2B_6^{-/0}$ 、 $Ln_2B_n^-$ ($n=7\sim 9$) 团簇和笼状 $La_3B_{18}^-$ 团簇进行研究^[16-18],这些工作进一步丰富硼基纳米团簇领域。

反三明治 Ta_2B_6 团簇是一类典型和相对简单的复合体系, Li 等已提出其成键模型^[16]。2022 年 Zhang 等研究 Ta_2B_n ($n=1\sim 10$) 系列团簇^[19],并基本沿袭前文对 Ta_2B_6 团簇的成键模型。如本文将展示,文献中关于反三明治 Ta_2B_6 团簇成键本质的理解存在缺陷。鉴于该团簇在反三明治体系中的典型性,我们认为有必要对该团簇重新进行深入的审视和研究。本工作利用正则分子轨道 (canonical molecular orbitals, CMOs) 分析、适应性自然密度划分 (adaptive natural density partitioning, AdNDP)^[20]、自然键轨道 (natural bond orbital, NBO) 分析^[21-22]、电子定域函数 (electron localization functions, ELFs)^[23] 等一系列现代化学键分析方法,理论研究反三明治 Ta_2B_6 团簇的化学成键,达成该团簇体系的最合理化学成键模型。

1 理论方法

团簇 Ta_2B_6 的全局极小结构从文献^[16]中获得,并在 PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP 理论水平下进行重新优化^[24-25],包括振动频率计算。体系成键本质的阐释选用正则分子轨道 (CMOs) 分析、适应性自然密度划分 (AdNDP)、自然键轨道 (NBO) 分析和电子定域化函数 (ELFs) 等多种彼此独立而又互补的化学键分析方法进行。在 PBE0/Ta/def2-TZVP/B/6-311+G(d) 水平下

进行与核无关的化学位移 (nucleus-independent chemical shifts, NICSs)^[26] 计算和等化学屏蔽表面 (iso-chemical shielding surfaces, ICSSs) 分析^[27]。所有量子化学计算均通过 Gaussian 09 程序包^[28]和 Multiwfn 程序^[29]完成。采用 Gaussian-View^[30]、CYLview^[31]和 Molekel^[32]程序对正则分子轨道等进行可视化。

2 结果

2.1 团簇结构

采用 BP86 和 PBE0-D3(BJ) 两种密度泛函方法,分别在 Ta/Stuttgart+2flg/B/aug-cc-pVTZ 和 def2-TZVP 基组下重新优化团簇 Ta_2B_6 全局极小结构。在 PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP 水平下优化所得结构的坐标数值列于表 S1 (见本文支持信息文件)。通过 NBO 3.1 和 NBO 6.0 程序得到团簇的韦伯键级和自然原子电荷数据,如表 S2 所示 (见支持信息文件)。结果表明不同方法计算的结构参数基本保持一致,因此本文主要讨论在 PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP 水平下的理论数据。如图 1 所示,全局极小 Ta_2B_6 团簇呈现 D_{6h} 对称性,其电子态为 $^1A_{1g}$ 。该团簇展示高对称性反三明治结构。

2.2 键长、键级和自然原子电荷

根据 Pyykkö 推荐的共价原子半径^[33],单 B—B 和双 B=B 共价键长的上限分别为 1.70 和 1.56 Å,而典型 B=B 双键为 1.51 Å^[34]。因此,团簇 Ta_2B_6 中的周围 B—B 键长 1.60 Å 显然短于单键而又长于双键,这暗示着体系中离域键的存在。团簇中 B—Ta 连接的间距为 2.18 Å,这一数值甚至短于推荐的单键键长 (2.31 Å),表明体系存在强的 B—Ta 共价作用。这里“联接”(link)是物理层面的概念,仅指两个原子在几何结构上彼此接近,与它们是否成键无关。一个“联接”的成键属性只有在经过化学成键分析之后才能逐步明晰。NBO 3.1 和 NBO 6.0 计算得到 B—Ta 韦伯键级分别为 0.81 和 0.72,这两个版本的数据彼此一致、互相验证。上述 B—Ta 键长与键级数据显示:体系中 B—Ta 间距并非单纯由两中心键级所决定。这不是一个自由的两中心 B—Ta 联接。实际上每个 Ta 中心与整个 B_6 环相互作用,在这种作用下 Ta 中心

处于一种张力状态之中。与此相关联,团簇 Ta-Ta 间距也处于一种张力状态,其间距为 2.97 Å,仅略长于推荐的单键键长(2.92 Å),但如下文分析所知团簇中不存在明显的金属间直接成键作用。这里所谓“张力”(strained)状态是指原子间距与键级之间的相关性严重偏离通常的化学预期,这在分子体系中并不罕见。“张力”状态有两种表现形式。其一是原子间距比由键级定义的更长,这是张力拉伸状态。其二是相反的张力压缩状态。反三明治 Ta₂B₆ 团簇中 Ta-Ta 间距仅代表一种张力压缩状态,以期优化整体 B-Ta 成键作用,从而稳定复合团簇。

基于 NBO6.0 分析,复合团簇中 B 原子所带电荷均为 $-0.31 |e|$, Ta 电荷为 $+0.93 |e|$ 。考虑到 Ta 中心的六配位特征,通过单个 B-Ta 连接转移的电荷是有限的。因此可以认定,该复合团簇由共价成键作用所主导。离子键作用及其相关电荷转移仅是一种次要的成键作用。

3 讨论

3.1 基于正则分子轨道分析的团簇成键模型

团簇 Ta₂B₆ 是闭壳层体系,共有 28 个价电

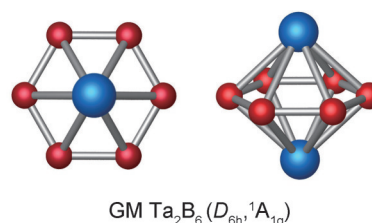


图1 在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP水平下优化的团簇 Ta₂B₆全局极小结构。图中呈现结构分别为俯视图和侧视图。硼原子用红色表示,Ta原子用蓝色表示

Fig. 1 Optimized global-minimum (GM) structure of Ta₂B₆ cluster at the PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP level. Both top- and side-views are depicted. The B atoms are shown in red color and Ta in blue

子。现有文献认为团簇 Ta₂B₆ 具有 6 个局域四中心两电子 (four-center two-electron, 4c-2e) σ 骨架键、6 个 4c-2e π 键和 2 个全局离域 8c-2e σ 键^[16, 19]。文献也认为团簇中 28 个价电子全部参与成键。我们必须指出已知成键图像并非基于深度成键分析而得出的结论。对于分子体系,CMO 分析是阐释成键本质最基础也最根本的手段。

团簇 Ta₂B₆ 的全部 14 个占据 CMO 列于图 2。根据分子轨道构建原则,可将它们分为 4 个

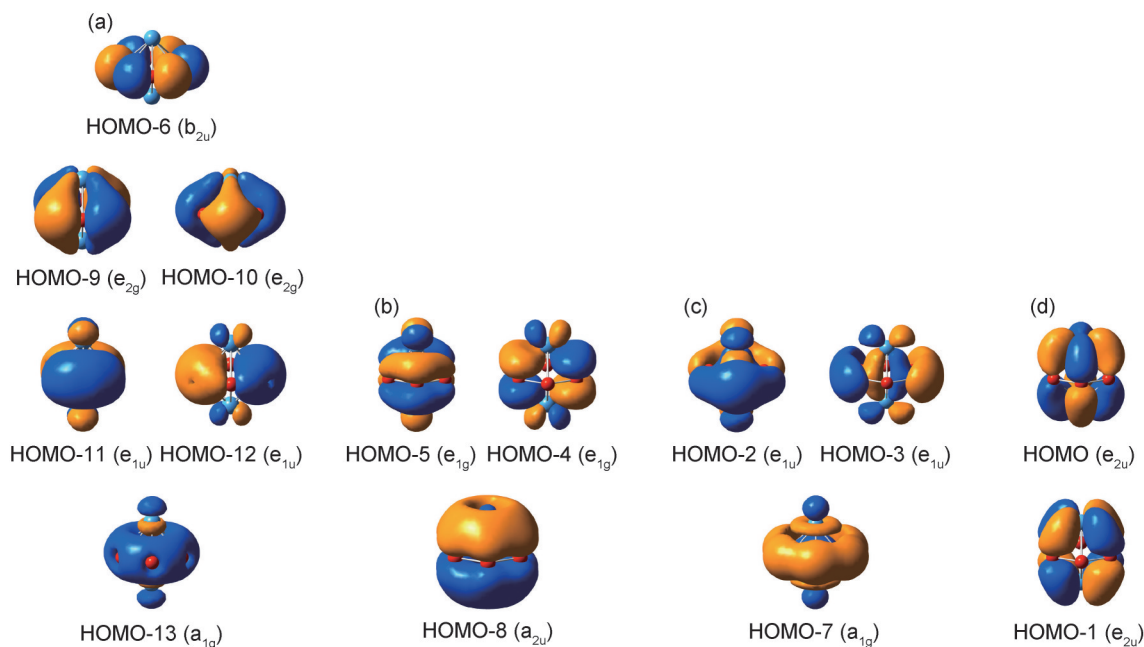


图2 团簇 Ta₂B₆的正则分子轨道分析

(a) 6 个骨架 B-B 单键; (b) 3 个全局离域 π 轨道; (c) 3 个全局离域 σ 轨道; (d) 2 个基于 Ta 5d 原子轨道的 σ 键(近似于 Ta-Ta 非键)

Fig. 2 Pictures of occupied canonical molecular orbitals (CMOs) of Ta₂B₆ cluster

(a) Six σ CMOs for skeleton B-B single bonds; (b) Three globally delocalized π CMOs; (c) Three globally delocalized σ CMOs; (d) Two Ta 5d AO based σ CMOs

亚组。亚组(a)含6个 σ CMO, 它们是所有CMO中B 2s原子轨道(atomic orbital; AO)参与成分最大的一组。该亚组中B 2s AO的平均贡献为28%, 与此对照, 亚组(b)和亚组(c)中的相关平均贡献值分别为0%和20%。详细CMO成分数据见支持信息文件(表S3)。具体而言, 图2(a)中从上至下各CMO中B 2s成分分别为0.0%, 23.5%, 37.3%和50.5%。当然这些轨道是B 2s/2p杂化的, 其中2p成分为切向AO。总体B成分从上至下分别为97.9%, 78.8%, 65.0%和68.8%。这一亚组的CMO从下至上分别含有0~3个节面, 包括中间两对近简并轨道, 它们严格遵循分子体系CMO构建原则, 因此可以划分为一组外围B-B骨架键。这一“骨架键”亚组划分是分子轨道理论中的基本常识。例如苯环中就有完全对应的一组两中心 σ 骨架键, 通常描述为12个C 2s²价电子的贡献。应当注意的是: 团簇Ta₂B₆中两个Ta中心对这六个CMO也有所贡献, 居于次要地位, 从上至下Ta₂成分分别为0.0%, 19.4%, 29.0%和15.9%。其中Ta₂成分最大的是HOMO-11和HOMO-12, 这主要归功于相关AO之间在对称性上的匹配, 这里B₆和Ta₂之间是完全成键(completely bonding)作用。完全成键是指每个Ta中心都与B₆环形成正向成键耦合。

这一亚组经正则变换可以大致定域化为6个路易斯B-B两中心两电子 σ 单键。需强调的是, 这只是一种近似。实际上, 反三明治体系的骨架 σ 键更为复杂和有趣。如下文将展示, 最合理的理解是体系骨架 σ 键体现某种程度上的棱形Ta-B₂-Ta四中心特征, 它们可称为“准路易斯 σ 键”, 而不是严格意义上的路易斯 σ 键。

亚组(b)为3个离域 π 轨道。HOMO-8是一个完全成键(completely bonding) π 轨道, HOMO-5和HOMO-4是部分成键(partially bonding) π 轨道。完全成键是指B₆环中任何两个相邻原子都是AO成键交叠, 相应CMO没有节面, 能量上较为稳定。与此相对, 部分成键轨道存在节面, 即B₆环中部分原子之间正向成键交叠, 但不同组分之间彼此反向交叠, 相应的CMO能量更高。该亚组6 π 成键是全局离域

的, 类似于苯环的6 π 体系。所不同的是该6 π 成键是三维离域的, 两个Ta原子对这三个轨道的贡献为21.5%~37.6%。基于团簇D_{6h}对称性, 这一亚组无法定域化为孤对或者路易斯两中心键, 由此赋予团簇体系 π 芳香性, 其6 π 电子计数符合休克尔(4n+2)电子计数规则。

亚组(c)为完整的 σ 离域轨道体系, 它们分别含0和1个节面, 包括一对近简并轨道。这些轨道由硼原子径向2p AO所贡献, 无法变换成路易斯两中心键。因此它们与亚组(b)的6 π 体系一样离域, 团簇具有 σ 芳香性。其6 σ 电子计数也符合休克尔(4n+2)芳香性规则。两个Ta原子对这三个轨道的贡献为27.4%~37.6%。

最后, 亚组(d)包含HOMO和HOMO-1两个CMO。从轨道成分看两个金属中心的Ta 5d_{xy}/d_{x²-y²}原子轨道对其集体贡献大至71.1%, 占绝对主导地位。这种现象在复合团簇全部14个CMO中是绝无仅有的。这一亚组显然不能与上述其他任何CMO相混淆。作为定性, 它们必须划分为基于金属中心的CMO, 而不是其他。实际上, 基于B₆环本身的严重缺电子性(六元环需支持6个骨架 σ 键和6 π /6 σ 双重芳香性), HOMO和HOMO-1轨道中4个电子只能源于两个Ta中心。这两个轨道确实包含B 2p_z AO的贡献, 6个B原子2p_z的总贡献为28.5%, 但这是相对次要的成分。具体到单个原子而言, Ta 5d与B 2p_z的贡献比约为7.5比1, 所以定性后者“相对次要”是合适的。

对这一亚组CMO的划分可能会出现一些误区, 下文将论述。我们认定: 亚组(d)从零级近似角度可视为非键Ta-Ta轨道, 即一个CMO对应于两个近似非键Ta 5d电子(如上文已述它们确实只能源于两个Ta中心; 这正是所谓“零级近似”的物理化学基础), 每个Ta中心一个电子。由此团簇中各Ta中心均拥有两个近似非键5d电子, 但它们并不形成一个5d孤对。这个“非孤对”定性是很显然的, HOMO中使用的Ta 5d_{x²-y²} AO, 而HOMO-1中则为Ta 5d_{xy}, 它们存在45°的相对取向差异。一个Ta 5d_{x²-y²}电子与一个Ta 5d_{xy}电子的组合显然是两个近似非键Ta 5d电子, 而不是一个5d孤对。必须注意和强调, “非孤对”并不意味着该

反三明治团簇具有自由基特性。非孤对只是对单个 Ta 位点的定性,在反三明治团簇中两个 Ta 位点之间可以通过两个 Ta 5d_{xy} 电子反向耦合形成双占据 HOMO-1 轨道。同样,两个 Ta 5d_{x²-y²} 电子可以反向耦合形成双占据 HOMO 轨道。因此,反三明治团簇是闭壳层分子(图 1)。若要深究该亚组对复合反三明治团簇成键的贡献,也只是主要 Ta 5d 成分与次要 B 2p_z 成分之间的 AO 交叠,这是 Ta-B 之间“头碰头”的轨道交叠。这既不是 π 成键,也不是 δ 成键,而是一种微弱的 σ 交叠(因为 B 2p_z 成分的贡献很小)。

上述对亚组(d)的分析包括三个主要观点。其一,“近似非键”是从零级近似的角度进行的定性,在此我们绝非刻意忽略 B₆ 环的贡献,但必须客观地认识到后者确实是相对次要的。零级近似有其内在的物理化学根源,如前已述。其二,我们指出亚组(d)中相对有限的 Ta 5d 与 B 2p_z 之间 AO 交叠,这是一种成键作用。其三,我们强调反三明治团簇中的 Ta-Ta 作用是形式上的反键,而非成键作用。上述三个论点是互不矛盾、互相联系的,不能主观上彼此割裂。

简而言之,反三明治 Ta₂B₆ 团簇具有腰上 6 个棱形 Ta-B₂-Ta 四中心“准路易斯” σ 骨架单键和双重全局 6 π /6 σ 离域成键(即 π / σ 双重芳香性)。此外团簇中 Ta 中心各含有 2 个近似非键 5d 电子,但不构成 5d 孤对。这些近似非键 Ta 5d 电子与次要 B 2p_z 成分有限交叠,形成某种程度的 d-p σ 成键作用。这就是基于 CMO 分析的基本成键图像或者成键模型。

3.2 与文献已知成键模型之比较

这里我们与文献中已知反三明治 Ta₂B₆ 团簇成键图像^[16, 19]进行比较。其一,已知模型给出 12 π /4 σ 成键图像,这种电子计数需要与本工作中的 6 π /6 σ 双重芳香性相比较。显然不能认为二者是类似的或者等效的。二者是本质上完全不同的成键图像。

其二,已知模型提出团簇中 28 个价电子均参与体系的成键,而我们认为团簇 Ta 中心共包含 4 个近似非键的 5d 电子。这两个 CMO 仅提供有限的 d-p σ 成键交叠,从零级近似角度看它们是非键。这里“零级近似”的化学依据是 B₆

的缺电子性,因此 HOMO 和 HOMO-1 轨道只能由两个 Ta 中心共同提供填充的 4 个电子。这些 Ta 5d 电子在两个 Ta 中心之间形式上反向耦合。

其三,已知成键图像出现 6 个 π 键,并将它们通过 AdNDP 分析描述为 6 个棱形 Ta-B₂-Ta 四中心 π 键,与分子轨道分析不符。在一个 B₆ 环上支持 6 个 π 键这是硼化学中不可想象的现象。究其根源,AdNDP 分析是一个由用户主导的程序,程序本身并不能判断或者确定体系有多少个 π 键或 π 轨道。实际上,该 AdNDP 方案将图 2 中 HOMO-8、HOMO-4、HOMO-5、HOMO-7、HOMO、HOMO-1 这 6 个 CMO 进行糅合,人工制造了 6 个 π 键。这是极度主观的、人造的 6 个 π 键。我们上一节 CMO 分析已经显示,这所谓的“6 个 π 键”仅有 3 个是真实的、由 B 2p_z AO 成分所主导的 π 键,后面 2 个 CMO (HOMO 和 HOMO-1) 仅包含较少的 B 2p_z AO 成分。这 5 个 CMO 中 B 2p_z AO 成分呈如下演化趋势: 72.4%, 60.1%, 60.1%, 28.5%, 28.5%。这组定量数据显示一种 B 2p_z AO 成分的跳变,即前面 3 个 CMO 与后面 2 个 CMO 展示迥异的成键属性。基于此观察,即使这 5 个 CMO 都是“真实”的 π 键,它们也不能划归为单一的 10 π 系列。因此,反三明治团簇仅存在 6 π 离域成键,而没有 10 π 离域体系。如前已述,后 2 个 CMO 是主要基于 Ta 5d AO 的近似非键。至于所谓 12 π 电子计数是不存在的,因为 HOMO-7 没有任何 B 2p_z 成分(0.0%)。

其四,文献中 4 σ 电子离域也是没有依据的。这是因为 AdNDP 分析已经人为地将 6 σ 电子计数中的完全成键轨道错误地划归到 12 π 离域体系之中。所谓“4 σ 电子离域”只不过是图 2 (c) 中 6 σ 电子离域中能量较高的两个轨道。在正常的电子填充程序中是不可能出现这种 4 σ 填充状态。本文的反三明治 Ta₂B₆ 团簇仅有 6 σ 芳香体系,而不存在 4 σ 电子离域。

此外,我们需要重申和明确,反三明治 Ta₂B₆ 团簇中不存在显著的金属-金属成键作用。图 2(d) 中的两个 CMO 是近似非键 Ta 5d 电子,而相对于金属间作用而言,不仅没有任何成键相互作用,反而是形式上的 Ta-Ta 反键作用,因为

两个 Ta 中心的 AO 波函数是反相耦合的。

3.3 进一步成键分析:适应性自然密度划分、电子定域函数、与核无关的化学位移

以下我们将利用其他成键分析工具进一步研究反三明治 Ta_2B_6 团簇的成键特征。所有分析数据都与上文提出的成键模型高度一致。如图 3 所示是我们得到的 AdNDP 成键方案,这可以与文献^[16,19]中的 AdNDP 方案相比较。我们得到 6 个棱形 $Ta-B_2-Ta$ 四中心骨架 σ 准路易斯键(图 3(a))和全局 $6\pi/6\sigma$ 离域成键(图 3(b)和 3(c))。同时我们也重现了两个基于 Ta 5d AO 的近似非键(图 3(d))。整个 AdNDP 方案近乎完美,占据数(ON)达到 1.99–2.00 $|e|$ 。可见,在 AdNDP 分析中我们也不用做 $12\pi/4\sigma$ 离域成键处理。

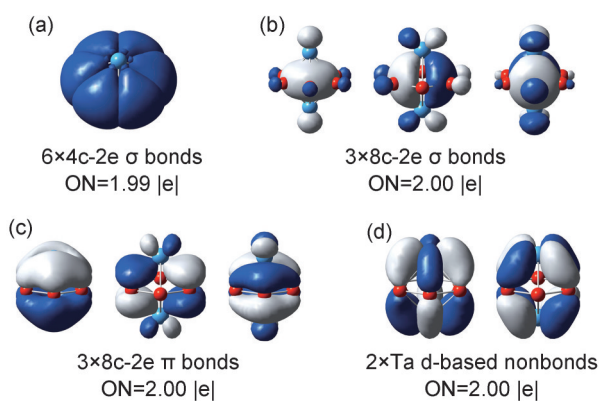


图 3 团簇 Ta_2B_6 的适应性自然密度划分成键图像,ON 值代表占据数

(a) 6 个 $4c-2e$ $Ta-B_2-Ta$ 骨架 σ 键; (b) 3 个全局离域 σ 键;
(c) 3 个全局离域 π 键; (d) 2 个基于 Ta 5d 原子轨道的 $8c-2e$ σ 键(近似于 $Ta-Ta$ 非键)

Fig. 3 Chemical bonding scheme of Ta_2B_6 cluster according to adaptive natural density partitioning (AdNDP) analysis. Occupation numbers (ONs) are shown

(a) Six $4c-2e$ $Ta-B_2-Ta$ σ bonds; (b) Three delocalized σ bonds; (c) Three delocalized π bonds; (d) Two Ta 5d-based $8c-2e$ σ bonds

为帮助理解反三明治 Ta_2B_6 团簇的成键特征,我们也可以人工设计一种简化的 AdNDP 成键方案,如图 S1(见本文支持信息文件)。这一简化是基于对体系成键本质的理解,而不是随意选择的。在简化版本中,我们将 6 个外围骨架 σ 键严格地处理为路易斯 B—B 单键(图 S1(a)),其占据值是 1.71 $|e|$,即接近理想值的

86%。而图 3 中的棱形 $Ta-B_2-Ta$ 四中心 σ 骨架键将占据值提高到 1.99 $|e|$,即接近理想值的 100%。可见棱形四中心骨架键是反三明治团簇的固有特征。进一步地,简化版本将离域 π/σ 成键处理为纯 B_6 环离域,占据值显著降低至 1.31~1.15 $|e|$ 和 1.56~1.27 $|e|$,这些数据表明反三明治团簇中 π/σ 离域并不限于外环,而是全局离域。这对于 σ 离域尤其显著。同时简化版本将 Ta 基 CMO 严格处理为 $Ta-Ta$ 两中心“非键”,其占据值为 1.42 $|e|$,即接近理想值的 71%。可见相关 CMO 的非键特征是比较明显的,特别是它们不能被人为地混淆为离域 π 成键的组成部分。

图 4 展示反三明治 Ta_2B_6 团簇的轨道相互作用图,即机械剥离的碎片 B_6 和 Ta_2 单元如何相互作用形成反三明治复合团簇。这是一个近似图像,图中左侧和中间栏的轨道能级和填充都是实际计算出来的状态,而右侧 Ta_2 的能级是示意图,因为这仅仅是一个物理意义上的结构单元,其轨道填充也与气相二聚体 Ta_2 团簇单元不同。基于对称性匹配和能级相近原理, Ta_2 单元 $d-\delta_u$ 轨道提供 4 个电子与 B_6 的 $1e_{2u}$ 空轨道以“头碰头”方式形成 Ta_2B_6 团簇中独特的 $d_\sigma-p_\pi$ σ 型 HOMO/HOMO-1 分子轨道。 Ta_2 的 $d-\pi_u$ 轨道提供 4 个电子和 B_6 的 $2e_{1u}$ 空轨道相互作用,形成团簇 Ta_2B_6 的离域 HOMO-2/HOMO-3 σ 轨道。 Ta_2 单元的单占据简并 $d-\pi_g$ 和 B_6 的单占据简并 $1e_{1g}$ 相互作用,形成团簇 Ta_2B_6 的离域 HOMO-4/HOMO-5 π 轨道。上述 CMO 形成过程既包含共价作用,也涉及从 Ta 向 B 的部分电荷转移。因此,反三明治团簇的成键是共价键和离子键的混合。

表征分子体系芳香性的简单方法之一是 ELF 数据。如图 5 所示,从左至右依次是骨架键 ELF _{σ} 、全局离域 ELF _{σ} 和全局离域 ELF _{π} ,其中离域 π/σ 成键的分盆值均大于 0.9,显示 π/σ 芳香性。这与上文基于 CMO 分析得到的双重芳香性成键图像完全一致。

同时,等化学屏蔽表面(ICSSs)图也可用于表征 Ta_2B_6 团簇的芳香性。如图 6 所示,左边为 B_6 环平面上的 $ICSS_{zz}(0)$ 图,与 σ 芳香性相关;右边为在 B_6 环上方 1.0 \AA 处平行平面的 $ICSS_{zz}$

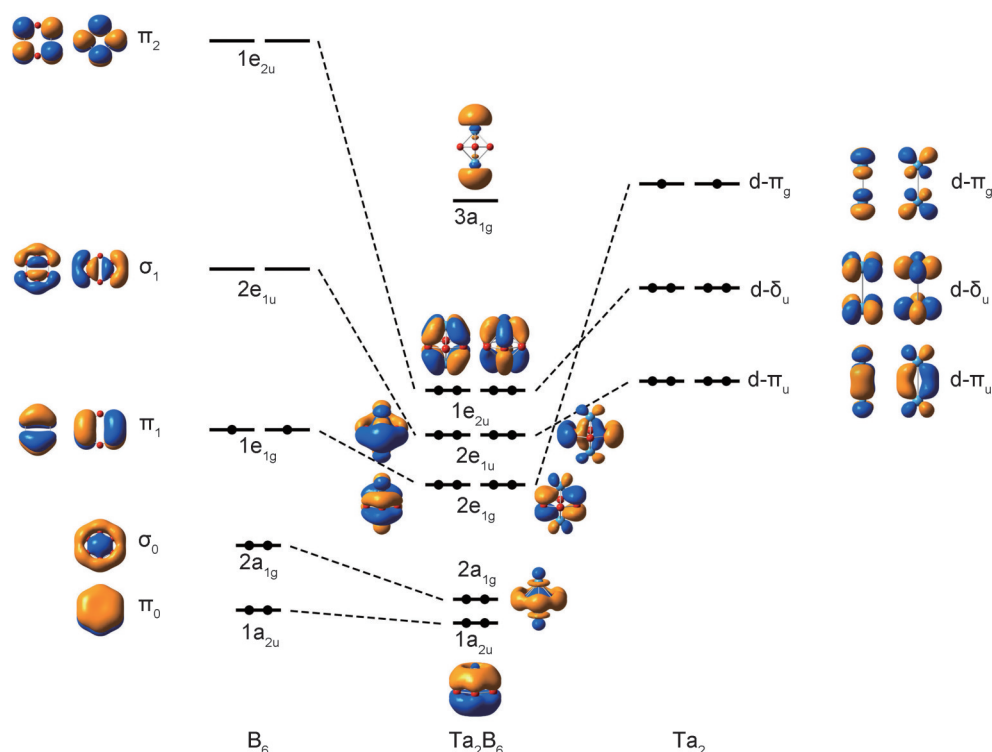


图4 在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP水平下团簇 Ta₂B₆基于 B₆和 Ta₂碎片的轨道相互作用图

Fig. 4 An approximate orbital interaction scheme of Ta₂B₆ cluster based on its frozen Ta₂ and B₆ fragments

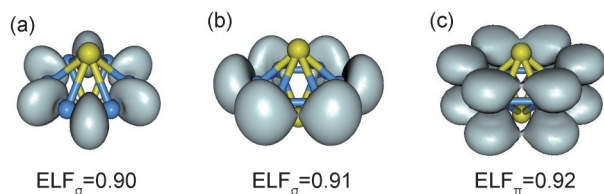


图5 团簇 Ta₂B₆的电子定域函数

从左至右分别对应于(a)骨架 σ 键、(b)离域 6σ 成键和(c)离域 6π 成键

Fig. 5 Electron localization functions (ELFs) of Ta₂B₆ cluster

(a) ELF _{σ} for skeleton σ bonds; (b) ELF _{σ} for 6σ bonds; (c) ELF _{π} for 6π bonds

(1)图,与 π 芳香性相关。ICSS正值对应于芳香性,负值则为反芳香性。团簇 Ta₂B₆的 ICSS_{zz}(0)和 ICSS_{zz}(1)图所显示的绿色至黄色环形带与其 π/σ 双重芳香性相符。

另一个常用的分子体系芳香性判据是 NICS 值。我们在 PBE0/Ta/def2-TZVP/B/6-311+G(d)水平下计算 B₆环中心及其上方 0.5 Å 处和环中心与外围 B 原子构成三角形的中心及其上方 0.5 Å、1.0 Å 处 NICS 和 NICS_{zz}值,结果见本文支持信息文件(图 S2)。这组数值除三角形上方 1.0 Å 处 NICS 受 Ta 原子(距离 B₆环平面 1.48 Å)的影响为正值之外,其他所有

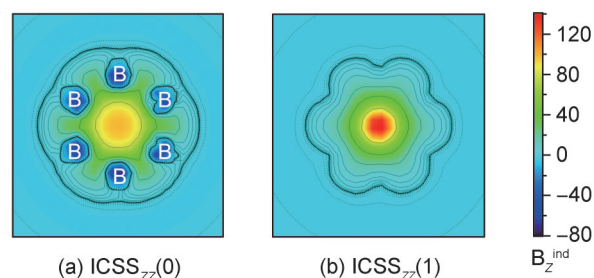


图6 Ta₂B₆团簇的 ICSSs 图

(a) 对应于 B₆环平面; (b) 对应于 B₆环平面上方 1 Å 处

Fig. 6 The calculated iso-chemical shielding surfaces (ICSSs) of Ta₂B₆ cluster

(a) ICSS_{zz}(0) at the B₆ ring plane; (b) ICSS_{zz}(1) at 1 Å above the plane

NICS 和 NICS_{zz}值均为较大的负值。总体而言, NICS 判据也支持反三明治团簇体系的 π/σ 双重芳香性。

4 结论

本文运用一系列现代化学成键分析方法理论研究反三明治 Ta₂B₆团簇的化学成键特征,获得体系的合理成键模型。本文成键模型与文献中已知模型存在明显差异。本文理论结果表明该团簇具有双重 $6\pi/6\sigma$ 芳香性,而不是文献中

的 $12\pi/4\sigma$ 电子级数。本工作提出的成键模型有可能被拓展应用至其他的反三明治团簇体系。

参考文献:

- [1] LI W L, CHEN X, JIAN T, *et al.* From Planar Boron Clusters to Borophenes and Metalloborophenes[J]. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 71. DOI: 10.1038/s41570-017-0071.
- [2] ZHAI H J, ZHAO Y F, LI W L, *et al.* Observation of an All-boron Fullerene[J]. *Nat Chem*, 2014, 6(8): 727-731. DOI: 10.1038/nchem.1999.
- [3] PIAZZA Z A, HU H S, LI W L, *et al.* Planar Hexagonal B_{36} as a Potential Basis for Extended Single-atom Layer Boron Sheets[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3113. DOI: 10.1038/ncomms4113.
- [4] FENG B J, ZHANG J, ZHONG Q, *et al.* Experimental Realization of Two-dimensional Boron Sheets[J]. *Nat Chem*, 2016, 8(6): 563-568. DOI: 10.1038/nchem.2491.
- [5] ZHAI H J, ALEXANDROVA A N, BIRCH K A, *et al.* Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-atom Boron Clusters: Observation and Confirmation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(48): 6004-6008. DOI: 10.1002/anie.200351874.
- [6] ROMANESCU C, GALEEV T R, LI W L, *et al.* Aromatic Metal-centered Monocyclic Boron Rings: $Co@B_8^-$ and $Ru@B_8^-$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(40): 9334-9337. DOI: 10.1002/anie.201104166.
- [7] CHEN T T, LI W L, BAI H, *et al.* $Re@B_8^-$ And $Re@B_9^-$: New Members of the Transition-metal-centered Borometallic Molecular Wheel Family[J]. *J Phys Chem A*, 2019, 123(25): 5317-5324. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b03942.
- [8] LI W L, ROMANESCU C, GALEEV T R, *et al.* Transition-metal-centered Nine-membered Boron Rings: $M@B_9$ and $M@B_9^-$ ($M = Rh, Ir$) [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(1): 165-168. DOI: 10.1021/ja209808k.
- [9] GALEEV T R, ROMANESCU C, LI W L, *et al.* Observation of the Highest Coordination Number in Planar Species: Decacoordinated $Ta@B_{10}^-$ and $Nb@B_{10}^-$ Anions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(9): 2101-2105. DOI: 10.1002/anie.201107880.
- [10] POPOV I A, JIAN T, LOPEZ G V, *et al.* Cobalt-centred Boron Molecular Drums with the Highest Coordination Number in the CoB_{16}^- Cluster[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8654. DOI: 10.1038/ncomms9654.
- [11] JIAN T, LI W L, POPOV I A, *et al.* Manganese-centered Tubular Boron Cluster- MnB_{16}^- : A New Class of Transition-metal Molecules[J]. *J Chem Phys*, 2016, 144(15): 154310. DOI: 10.1063/1.4946796.
- [12] LI W L, JIAN T, CHEN X, *et al.* Observation of a Metal-centered $B_2-Ta@B_{18}^-$ Tubular Molecular Rotor and a Perfect $Ta@B_{20}^-$ Boron Drum with the Record Coordination Number of Twenty[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(10): 1587-1590. DOI: 10.1039/C6CC09570D.
- [13] CHEN T T, LI W L, JIAN T, *et al.* PrB_7^- : A Praseodymium-doped Boron Cluster with a Pr^{III} Center Coordinated by a Doubly Aromatic Planar $\eta^7-B_7^{3-}$ Ligand[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6916-6920. DOI: 10.1002/anie.201703111.
- [14] CHEN W J, POZDEEV A S, CHOI H W, *et al.* Searching for Stable Copper Borozene Complexes in CuB_7^- and CuB_8^- [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 12928-12938. DOI: 10.1039/d4cp00296b.
- [15] XIE L, LI W L, ROMANESCU C, *et al.* A Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Study of Ditantalum Boride Clusters: $Ta_2B_x^-$ ($x = 2-5$) [J]. *J Chem Phys*, 2013, 138(3): 034308. DOI: 10.1063/1.4776769.
- [16] LI W L, XIE L, JIAN T, *et al.* Hexagonal Bipyramidal $[Ta_2B_6]^{0-}$ Clusters: B_6 Rings as Structural Motifs[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(5): 1288-1292. DOI: 10.1002/anie.201309469.
- [17] CHEN T T, LI W L, LI J, *et al.* $La(\eta^5-B_5)La^-$ ($x = 7-9$): a New Class of Inverse Sandwich Complexes[J]. *Chem Sci*, 2019, 10(8): 2534-2542. DOI: 10.1039/c8sc05443f.
- [18] CHEN T T, LI W L, CHEN W J, *et al.* Spherical Trihedral Metallo-borospherenes[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 2766. DOI: 10.1038/s41467-020-16532-x.
- [19] ZHANG X C, HU Y F, YUAN Y Q, *et al.* Structure and Electronic Properties of Neutral and Anionic Boron Clusters Doped with Two Tantalum Atoms[J]. *Mol Phys*, 2022, 120(7): e2029964. DOI: 10.1080/00268976.2022.2029964.
- [20] ZUBAREV D Y, BOLDYREV A I. Developing Paradigms of Chemical Bonding: Adaptive Natural Density Partitioning[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(34): 5207-5217. DOI: 10.1039/b804083d.
- [21] REED A E, CURTISS L A, WEINHOLD F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-acceptor Viewpoint[J]. *Chem Rev*, 1988, 88(6): 899-926. DOI: 10.1021/cr00088a005.
- [22] GLENDENING E D, BADENHOOP J K, REED A E, *et al.* NBO 6.0[CP]. Madison: Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2013.
- [23] BECKE A D, EDGEcombe K E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems[J]. *J Chem Phys*, 1990, 92(9): 5397-5403. DOI: 10.1063/1.458517.

- [24] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory[J]. *J Comput Chem*, 2011, **32**(7): 1456–1465. DOI: 10.1002/jcc.21759.
- [25] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, *et al.* A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu[J]. *J Chem Phys*, 2010, **132**(15): 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
- [26] SCHLEYER P V R, MAERKER C, DRANSFELD A, *et al.* Nucleus-independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**(26): 6317–6318. DOI: 10.1021/ja960582d.
- [27] KLOD S, KLEINPETER E. Ab Initio Calculation of the Anisotropy Effect of Multiple Bonds and the Ring Current Effect of Arenes: Application in Conformational and Configurational Analysis[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 2001(10): 1893–1898. DOI: 10.1039/b009809o.
- [28] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 09, Revision D.01[CP]. Connecticut: Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- [29] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, **33**(5): 580–592. DOI: 10.1002/jcc.22885.
- [30] DENNINGTON R, KEITH T, MILLAM J. GaussView, Version 5.0.9[CP]. Kansas: Semichem Inc, Shawnee Mission, KS, 2009.
- [31] LEGAULT C Y. CYLview, 1.0b[CP]. Sherbrooke: Université de Sherbrooke, 2009, <http://www.cylview.org>.
- [32] VARETTO U. Molekel 5.4.0.8[CP]. Manno: Swiss National Supercomputing Center, Manno (Switzerland), 2009.
- [33] PYYKKÖ P. Additive Covalent Radii for Single-Double- and Triple-bonded Molecules and Tetrahedrally Bonded Crystals: A Summary[J]. *J Phys Chem A*, 2015, **119**(11): 2326–2337. DOI: 10.1021/jp5065819.
- [34] LI S D, ZHAI H J, WANG L S. B₂(BO)₂²⁻-diboronyl Diborene: A Linear Molecule with a Triple Boron-boron Bond[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(8): 2573–2579. DOI: 10.1021/ja0771080.