山西大学学报(自然科学版)49(5):849—858,2026
Journal of Shanxi University(Nat. Sci. Ed.)

DOI:10.13451/j.sxu.ns.2026051

硼基三角锥铜转子Cu_4B_8团簇:三重芳香性和动力学流变性

李鹏飞[1*],杨洋[2],晋博[3*]
(1.山西开放大学 理工学院,山西 太原 030027;
2.山西大学 分子科学研究所,山西 太原 030006;
3.忻州师范学院 化学系,山西 忻州 034000)

摘 要:为探索过渡金属掺杂硼团簇三维立体分子转子结构,基于密度泛函理论方法对Cu_4B_8纳米团簇进行了系统性理论研究。计算结果表明,Cu_4B_8团簇呈现独特的上下异质复合构型,其顶部为Cu_4三角锥单元,底部为B_8分子轮单元,整体可近似视为$[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$电荷转移复合物。在298、500、800 K温度下,Cu_4单元均可在B_8分子轮基底上实现稳定自由旋转,展现出良好的动力学流变性。在CCSD(T)//PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP理论水平下(结合吉布斯自由能校正),该团簇的旋转能垒仅为9.12 kJ·mol^{-1}。化学成键分析表明,Cu_4B_8团簇具有独特的2σ/6σ/6π三重芳香性特征,等化学屏蔽表面分析结果进一步验证了该团簇多重芳香性的本质。

关键词:硼基纳米团簇;分子转子;化学成键;芳香性;动力学流变性
中图分类号:O436 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2395(2026)05-0849-10

Boron-based Triangular Pyramidal Copper Rotor Cu_4B_8 Cluster: Triple Aromaticity and Dynamic Fluxionality

Li Pengfei[1*], Yang Yang[2], Jin Bo[3*]
(1. *Institute of Technology, Shanxi Open University, Taiyuan* 030027*, China;*
2. *Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan* 030006*, China;*
3. *Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou* 034000*, China*)

Abstract: To explore the three-dimensional stereoscopic molecular rotor structures of transition metal-doped boron clusters, a systematic theoretical study on the Cu_4B_8 nanocluster is performed *via* density-functional theory calculations. The computational results reveal that the Cu_4B_8 cluster possesses a distinctive upper-lower heterogeneous composite configuration, which consists of an upper Cu_4 triangular pyramidal unit and a lower B_8 molecular wheel unit. Overall, the Cu_4B_8 cluster can be approximately regarded as a $[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$ charge-transfer complex. Molecular dynamics simulations verify that the Cu_4 unit can achieve stable and free rotation on the B_8 molecular wheel substrate at temperatures of 298 K, 500 K and 800 K, exhibiting favorable dynamic fluxionality. At the CCSD(T)//PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP level of theory, with thermal corrections to the Gibbs free energy included, the rotational barrier of this cluster is merely 9.12 kJ·mol^{-1}. Chemical bonding analyses confirm that the Cu_4B_8 cluster possesses a unique 2σ/6σ/6π triple aromatic character, and the iso-chemical shielding surface results further verify the intrinsic multiple aromaticity of the cluster.
Keywords: boron-based nanoclusters; molecular rotor; chemical bonding; aromaticity; dynamic fluxionality

收稿日期:2026-06-11;**修回日期**:2026-07-22
基金项目:2024年度山西省高等学校科技创新项目(2024L465)
作者简介:李鹏飞(1993—),男,山西大同人,博士,讲师,研究方向为纳米团簇与计算化学。E-mail:lipengfei@sxu.edu.cn
* **通信作者**:李鹏飞(Li Pengfei),E-mail:lipengfei@sxu.edu.cn;晋博(Jin Bo),E-mail:jinbo@xztu.edu.cn
引文格式:李鹏飞,杨洋,晋博.硼基三角锥铜转子Cu_4B_8团簇:三重芳香性和动力学流变性[J].山西大学学报(自然科学版),2026,49(5):849-858. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2026051.

0 引言

分子转子作为模拟天然分子机器、实现纳米尺度精准功能操控的核心平台,正驱动着化学和材料科学的范式革新。硼作为典型的缺电子元素,倾向于形成多中心离域π/σ键[1-2],这种独特的成键模式赋予硼基团簇特殊的多重芳香性和有趣的动力学流变行为,使其在纳米转子设计中具有天然的优势。现有研究表明,具备类转子动态行为的纯硼团簇涵盖平面、准平面及三维笼状多种构型。

早期对硼基分子转子的研究主要聚焦于平面或准平面硼团簇。2010年,Huang等[3]利用光电子能谱表征与理论计算相结合的方法,证实了B_{19}^-团簇为准圆形的平面同心双环几何结构。同年,Merino团队通过动力学模拟发现,B_{19}^-团簇中内层B_6单元相对于外层B_{13}骨架可实现近乎无势垒的自由旋转[4],其流变行为与汪克尔发动机相似,因而获名“分子汪克尔马达”。该研究突破了硼团簇刚性结构的传统理解,为硼基团簇动力学流变领域的开创奠定了重要基础。类似的动力学流变现象并不局限于B_{19}^-。2011年,Martínez-Guajardo等通过成键分析揭示了B_{13}^+团簇内部旋转的成键本质[5];2017年,Asmis课题组通过低温红外光解离光谱实验结合理论计算证实了B_{13}^+团簇的流变行为[6],为团簇内部无势垒旋转提供了关键的实验佐证。此后,$B_{11}^{-/0}$、B_{15}^+、B_{18}^{2-}、B_{20}^{2-}等多种平面/准平面硼团簇也相继被证实具有类似的旋转流变特征[7-10]。有趣的是,三维笼状硼团簇表现出截然不同的动力学行为:B_{40}笼状结构可在六元环与七元环构型间连续转变,呈现出类似“纳米气泡”的抖动特征[11];B_{39}^-团簇的C_3和C_2手性笼状异构体在室温以上也发生类似的结构流变[12]。

尽管如此,上述纯硼团簇的结构流变行为普遍伴随正方形与准正方形构型之间的可逆结构转变,而对于不含正方形或菱形构型的体系,转动势垒通常较高,难以实现有效旋转。金属掺杂可有效解决此类问题:金属向硼骨架发生高效电荷转移,既增强团簇结构稳定性,又拓宽硼骨架σ与π电子离域范围,有效降低结构单元的旋转能垒。其中,低电负性的碱金属与碱土金属是早期构筑金属掺杂硼基分子转子的常用掺杂组分。2017年,Wang等理论预测碱土金属镁掺杂的Mg_2B_8团簇可形成类指南针分子转子[13],Mg_2二聚体悬浮于B_8硼环上方自由转动。同年,Guo等报道了同轴三层碱土金属铍掺杂硼团簇$Be_6B_{11}^-$[14],该体系可实现内外双重平面旋转行为:外层B_{11}环绕Be_6核心公转,同时两个Be_3环彼此相对扭转,呈现出类似“地月系统”的双模式动力学流变性。之后,$B_7Li_4^-$、$Na_5B_7^-$,$Na_6B_7^-$、$Na_8B_7^+$、Mg_2BeB_8、Ca_3B_8等碱金属或碱土金属掺杂的动力学纳米团簇分子转子也被相继报道[15-19],值得注意的是,Na_5B_7和$Na_8B_7^-$均出现三维立体转子,并且为三层结构。随后,过渡金属掺杂也被证明是设计硼基转子的有效途径。2016年,Merino等证实Ir掺杂可有效降低B_{12}团簇旋转势垒,将刚性B_{12}转化为IrB_{12}^-汪克尔马达[20]。2017年,Li等[21]通过光电子能谱实验与第一性原理计算报道了一种新型管状分子转子B_2-Ta@B_{18}^-,其顶部B_2单元围绕下方Ta@B_{18}鼓分子轴近乎自由旋转。此后,更多的过渡金属掺杂硼团簇转子亦被相继报道,如:Pd_3B_{26}[22]、$Cu_2B_8^-$[23]、$Cu_3B_8^-$[24]、$B_7M_2^-$和B_8M_2(M = Zn, Cd, Hg)[25]、$MgTa_2B_6$[26]、$MB_7X_2^-$和$M_2B_8X_2$(X = Zn, Cd;M = Be, Ru, Os)[27]等。

相较于第一、二周期碱金属和碱土金属,过渡金属通常具有更大的原子半径与相对分子质量,将其掺杂于硼团簇体系中时,构筑具有动力学流变特性的三维立体转子结构更具挑战性。为进一步探索过渡金属掺杂硼基纳米团簇形成三维立体转子的可行性,本文选取原子半径小、相对分子质量低的铜作为掺杂元素。基于Cu_4作为构筑三维立体结构的最小功能单元,以及B_8团簇三重态π芳香性特征与缺电子特性[28],本文设计了Cu_4三角锥单元掺杂B_8团簇体系,以期构建新型三维立体分子转子。该体系的核心设计原则是通过Cu_4单元与B_8硼骨架之间的适度电荷转移,实现三角锥单元与硼基底沿同轴中心的协同动态旋转。通过Coalescence Kick(CK)随机搜索,Cu_4B_8团簇全局极小结构(global-minimum, GM)与设计的目标结构一致,电荷分析揭示其可近似表征为$[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$型电荷转移复合物。在此基础上,系统

分析了该团簇的化学成键特征和芳香性,结果表明Cu_4B_8分子转子具有$2\sigma/6\sigma/6\pi$三重芳香性,高度离域的电子云可为动力学流变性提供低势垒的“电子润滑”环境。本研究揭示了原子半径较小的过渡金属构筑三维立体分子转子的可行性,为设计具有多重芳香性的动态纳米机器提供了新范式。

1 理论方法

采用Coalescence Kick(CK)搜索程序[29]对Cu_4B_8团簇的势能面进行全局搜索,理论水平为PBE0[30]/Lanl2DZ,共检测3 000个驻点。对搜索得到的前20个较低能量异构体,首先在PBE0-D3(BJ)[31-32]/def2-TZVPP[33]水平上进行优化和振动频率计算,确保其均为势能面上的极小点。为获取更为精确的相对能量,对其中能量最低的前五个结构,进一步在CCSD(T)[34-35]/def2-TZVPP高精度水平下计算单点能(结合PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下的零点校正能)。后续电子结构解析均选用PBE0泛函完成。韦伯键级(Wiberg Bond Indices, WBIs)与自然布局分析(Natural Population Analysis, NPA)通过自然键轨道(Natural Bond Orbital, NBO)6.0[36]程序在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下进行。采用CP2K[37]程序在PBE/DZVP理论水平上对Cu_4B_8体系进行50 ps的玻恩-奥本海默分子动力学(Born-Oppenheimer Molecular Dynamics, BOMD)模拟。通过正则分子轨道(Canonical Molecular Orbitals, CMOs)和适应性自然密度划分(Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP)[38]方法进行化学成键分析,辅以等化学屏蔽面(Isochemical Shielding Surface, ICSS)分析[39]以判断团簇芳香性特征;其中AdNDP与ICSS分析通过Multiwfn 3.8[40]程序完成。CCSD(T)计算通过MolPro 2012.1软件[41]实现,其余量化计算均基于Gaussian 16(A.03)[42]程序执行;CMOs、AdNDP及ICSS结果可视化采用GaussView 6.1及CYLview软件完成。

2 结果与讨论

2.1 结构及稳定性

图1展示了在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下优化得到的Cu_4B_8团簇**1**(GM)结构与能量排序前19的低能同分异构体,全部结构均无虚频,确认为势能面上真实的极小点。在此基础上,采用CCSD(T)/def2-TZVPP//PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平计算了前5个低能异构体的单点能(包含PBE0-D3(BJ)水平下的零点能修正),所有结构T_1诊断值在0.028~0.031之间,均显著低于Wilson针对3d过渡金属提出的0.05上限[43],表明其多参考态特性可忽略。相对能量结果表明,PBE0-D3(BJ)与CCSD(T)水平下能量排序一致,且结构**1**与次级异构体在CCSD(T)水平下能量相差达到67.36 kJ·mol^{-1},充分说明了GM结构判定结果的可靠性。结构**1**作为Cu_4B_8团簇势能面上真正的全局极小结构,由顶部立体的Cu_4三角锥单元和底部的B_8分子轮单元组合而成,对称性为C_s(^{1}A′),为一个亚纳米级体系,整体高度为0.40 nm,B_8轮的半径约为0.18 nm。波函数稳定性计算证实结构**1**波函数稳定。异构体A作为能量次优的竞争构型,亦为双层架构:下层保持B_8分子轮,顶层Cu_4呈平面菱形排布。此外,绝大多数异构体中8个硼原子缔合为完整单元,4个铜原子分散于其外围空间,结构各异。

2.2 动力学结构流变性

基于PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP理论水平对Cu_4B_8(**1**)结构进行振动频率分析,发现其最低振动频率仅为4.12 cm^{-1}。该振动模式对应Cu_4三角锥单元相对于B_8分子轮的近乎无阻尼同轴旋转,且与B_8环的切向运动方向相反。如图2所示,沿此振动模式方向,Cu_4单元顺时针旋转25.7°可得过渡态(Transition State, TS)结构,频率为5.24i cm^{-1}。整个旋转势能面呈周期性排布,Cu_4单元依次跨越7个等价的TS即可完成360°全周旋转并回归初始构型GM_1。经CCSD(T)高精度单点能计算(结合PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP吉布斯自由能校正),GM与TS之间的旋转能垒为9.12 kJ·mol^{-1},如此低的能量表明Cu_4单元具有极大的旋转自由度。

BOMD模拟进一步证实了旋转流变性。以GM作为初始结构,在298、500和800 K的温度下,在PBE/DZVP水平上进行了50 ps的模拟。图3显示了采样结构的原子位置相对于PBE/

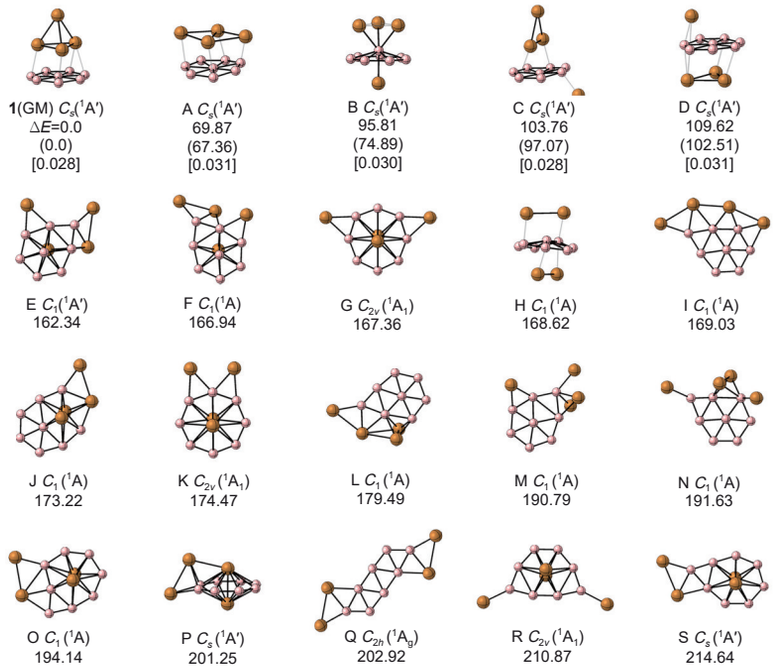


图1 PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下Cu_4B_8团簇的全局极小结构(**1**,GM)及19种低能异构体(A-S)相对能量(括号内展示了前五个异构体在CCSD(T)//PBE0-D3(BJ)水平下的相对能量,方括号内展示了T_1诊断值;所有能量均包含零点校正能,单位为kJ·mol^{-1}。)

Fig. 1 Relative energies of the global minimum (**1**, GM) and 19 low-lying isomers (A-S) of the Cu_4B_8 clusters at the PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP level

(Relative energies at the CCSD(T)//PBE0-D3(BJ) level for the first five isomers and the T_1 diagnostic values are given in parentheses and square brackets, respectively. All energies include zero-point energy corrections and are in units of kJ·mol^{-1}.)

DZVP优化的GM结构中原子位置的均方根偏差(Root-mean-square Deviation, RMSD)。尽管RMSD曲线在所有温度下都显示出显著的阶跃式上升,但这并不意味着其经历了不可逆转的异构化。相反,详细的采样表明,这种波动反映了Cu_4B_8体系的高旋转流变性,且在整个模拟过程中,其始终保持两层结构的完整性,没有发生碎裂或显著变形。具体而言,上层Cu_4单元围绕分子轴相对于下层B_8轮发生持续转动,且因不存在定向驱动力,旋转方向呈随机特征,顺时针与逆时针运动交替出现。为直观展示团簇的动力学流变行为,我们在附加材料中提供了800 K的模拟片段来演示流变过程,其中Cu_4单元相对于B_8轮随机旋转。如附加材料视频所示,旋转的Cu_4聚体看起来像一座金字塔,漂浮在B_8底板上,因此,基于该独特空间构型,本文将其形象化描述为"悬浮金字塔"。

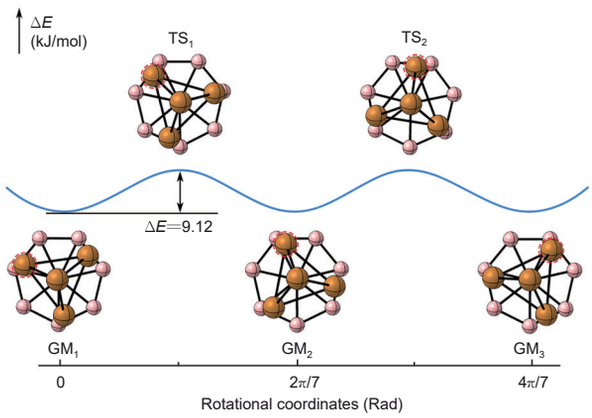


图2 Cu_4三角锥相对于B_8单元动态旋转过程中Cu_4B_8团簇的结构演化

Fig. 2 Structural evolution of Cu_4B_8 cluster during the dynamic rotation of Cu_4 triangular pyramid with respect to the B_8 unit

2.3 键长、键级和电荷分析

图4展示了Cu_4B_8团簇GM结构(a)与TS结构(b)的正视图和俯视图,键长用黑色字体标注。GM结构的下层B_8单元中,外围B—B键长介于1.558 Å~1.560 Å之间,根据Pyykkö推荐的共价半径[44],B—B单键上限为1.70 Å,表明这些B—B键具有较强共价单键特征,并可能存在离域键。而中心B原子到外围B原子的距离介于

1.786 Å～1.805 Å之间，略长于典型的B－B单键，暗示其具有离域键特征。上层Cu_4单元显示，三角锥底座上的Cu－Cu键长在2.488 Å～2.493 Å之间，顶端Cu与底座Cu_3之间的键长在2.463 Å～2.469 Å之间，二者均显著长于参考的Cu－Cu单键（2.24 Å），表明Cu－Cu之间未形成定域单键，而可能存在离域键。最重要的是，层间Cu－B距离约为2.124 Å，远超过共价单键阈值（1.97 Å），这种空间分离特征有利于团簇动力学流变性。

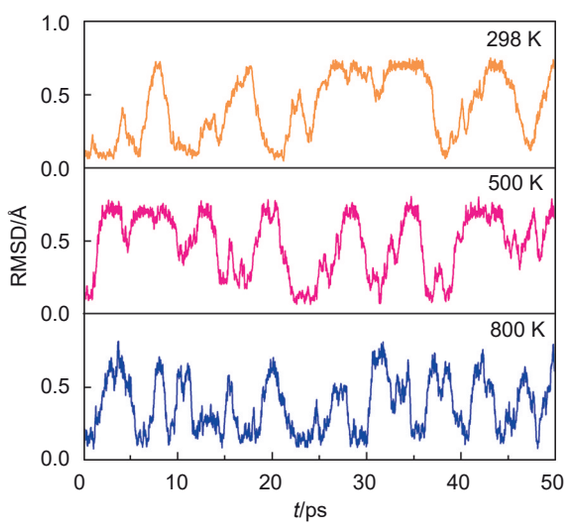


图3 PBE/DZVP水平上Cu_4B_8(**1**)在不同温度（298、500及800 K）下玻恩-奥本海默分子动力学模拟的原子坐标均方根偏差随模拟时间的变化曲线

Fig. 3 Time evolution of the root-mean-square deviation (RMSD, in Å) of atomic coordinates for Cu_4B_8(**1**) from Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) trajectories at 298, 500, and 800 K at the PBE/DZVP level (time in ps)

NBO分析加强了上述对结构的解释（如图5所示）。GM结构中，B_8单元外围B－B之间的韦伯键级（WBIs）为1.31～1.34，均高于1，表明该硼骨架除定域的2c-2e B－B σ键外，还包含显著的多中心离域键贡献。中心B原子与外围B原子间的WBIs为0.53～0.55，远低于单键阈值，暗示它们之间仅存在离域键。对于Cu_4单元，Cu－Cu键的WBIs介于0.09～0.30，代表它们之间不存在传统共价单键。需要注意的是，顶点Cu12原子与底面Cu9、Cu10、Cu11原子之间的键级明显高于底面Cu原子相互间的键级，这意味着若存在离域键，电子云主要分布在Cu12与三角底面之间，而非均匀分布于Cu_4骨架的全部棱边。NPA电荷分析（图5(b)）揭示了GM结构显著的电荷分层特征：所有B原子均带负电（－0.09 |e|～－0.27 |e|），而Cu原子均带正电（＋0.02 |e|～＋0.53 |e|）。定量而言，Cu_4单元净累积约＋1.60 |e|电荷，B_8轮则携带等量的－1.60 |e|电荷，二者间强烈的静电相互作用构成了体系稳定性的重要来源。根据零级近似，该团簇可描述为$[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$电荷转移型离子复合物。此外，过渡态（TS）结构的键长、键级及自然原子电荷分布均与GM结构高度一致，表明二者具有相似的成键本质。因此，本文后续将聚焦于讨论GM结构化学成键特征。

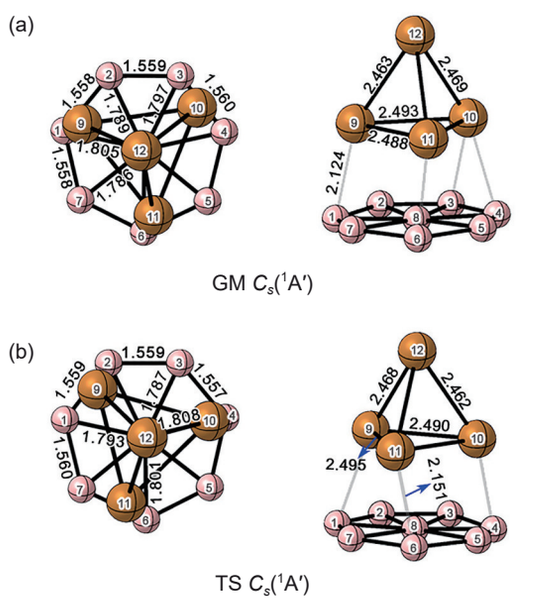


图4 PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下优化的Cu_4B_8团簇结构：(a)全局极小（GM）与(b)过渡态（TS）的正视图及俯视图（键长以黑色字体标注，单位为Å）

Fig. 4 Front and top views of the optimized Cu_4B_8 cluster structures at the PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP level: (a) global minimum (GM) and (b) transition state (TS) (bond lengths are labeled in black, in Å)

2.4 化学成键分析

完整的正则分子轨道（CMOs）分析是阐释Cu_4B_8(**1**)团簇化学成键的核心手段。该团簇价电子共占据34个分子轨道，基于轨道对应的原子轨道成分（Atomic Orbitals，AOs）可将其划分为5个亚组（图6）。亚组(a)首行包含5个分子轨道，可近似归属于Cu12原子的3d孤对电子轨道。需说明的是，该组轨道并非绝对纯孤对电子，Cu12的3d AOs在5个轨道中的贡献率依

次为59.14%、54.91%、65.69%、43.80%、42.94%。亚组(a)剩余三行轨道主要由Cu9、Cu10、Cu11原子的3d原子轨道成分主导,可近似视为Cu9/Cu10/Cu11的3d孤对电子特征轨道。亚组(b)包含7个分子轨道,对应B_8单元外围7个Lewis B—B共价单键,轨道主要由B原子2s轨道与切向2p原子轨道构成。该组CMOs严格遵循轨道构建原则,波节面数量从左至右依次为0~3个。上述Cu原子3d孤对电子与B-B路易斯型定域共价键共占用27对价电子,剩余7对价电子主要参与团簇的离域框架。

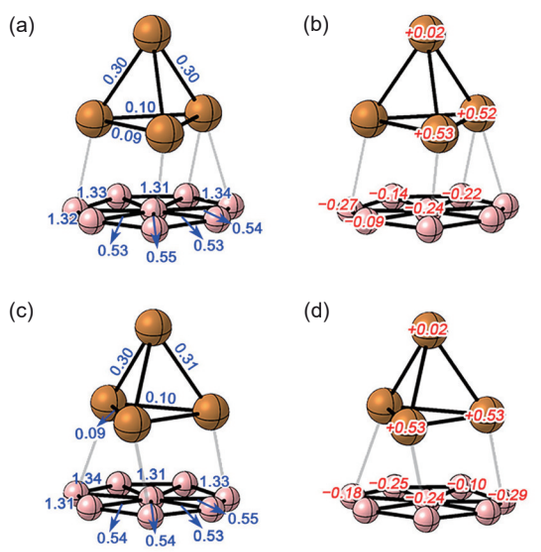


图5 Cu_4B_8团簇全局极小(a,b)和过渡态(c,d)结构在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下的韦伯键级(蓝色字体)和自然原子电荷(红色字体)

Fig. 5 Wiberg bond orders (blue) and natural atomic charges (red) of Cu_4B_8 GM (a, b) and TS (c, d) at the PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP level

亚组(c)仅含1个分子轨道,其轨道成分以Cu_4单元为主,贡献率高达81.69%,其中s轨道成分占比44.03%,表明该轨道可近似为四中心两电子(4c-2e)σ离域键。亚组(d)包含3个归属B_8单元的σ离域键轨道,其中HOMO—27为完全离域的全成键轨道,B_8单元贡献率达43.49%,径向AOs为主导成分。该轨道可与同样以B_8单元s/p径向轨道为主要成分的HOMO—15(B_8单元贡献率30.19%)进行轨道组合,实现化学成键的“纯化”拟合。HOMO—4与HOMO—3为一组含单波节面的准简并轨道,B_8单元贡献分别达68.36%与68.12%,相应地,这两个轨道可与HOMO—17与HOMO—16组合,从而与HOMO—27共同构成B_8单元σ离域键体系。亚组(e)对应团簇的离域π键。其中,HOMO—28具有全离域、全成键特征,轨道成分中B_8单元p_z成分占比为65.54%,同时Cu_4单元三角锥底座(Cu8、Cu9、Cu10)的AOs贡献达30.06%,是该轨道不可忽视的组成部分。HOMO—1与HOMO为一组含单波节面的准简并π轨道,轨道成分同样同时来源于B_8单元p_z AOs与Cu8/Cu9/Cu10的AOs。因此,离域π键体系呈现Cu8/Cu9/Cu10原子与B_8单元协同离域成键的特征,应当认定为11中心离域π键。综合CMOs分析可知,Cu_4B_8团簇中Cu_4单元应当存在一个4c-2e σ离域键,B_8单元含有3个8c-2e离域σ键,而B_8与Cu_4单元中的3个铜原子(Cu8/Cu9/Cu10)形成3个11c-2e离域π键,它们电子计数均符合$(4n+2)$ Hückel规则,表明该团簇具有2σ/6σ/6π三重芳香性。

相较于CMOs分析,适应性自然密度划分(AdNDP)方法可直观表征团簇的定域与离域成键特征,揭示团簇的电子成键本质。图7(a)展示了Cu_4B_8(**1**)中Cu_4三角锥单元的20对Cu原子d轨道孤对电子,所有Cu原子孤对电子的占据数(Occupation Numbers, ONs)介于1.95 |e|~1.99 |e|。图7(b)为B_8分子轮骨架上分布的7组2c-2e B—B定域σ键,其ONs为1.87 |e|~1.91 |e|,是典型的B—B共价单键。图7(c)对应Cu_4单元骨架形成的4c-2e离域σ键,ON值为1.99 |e|,趋近于理想满占据值2.00 |e|。图7(d)呈现了覆盖整个B_8分子轮的3个8c-2e离域σ键,其ONs值同样为1.99 |e|,因此证实该组离域σ键仅由B_8单元贡献,Cu_4单元几乎未参与其成键。图7(e)为贯穿B_8分子轮与Cu_4三角锥底座的3个11c-2e离域π键,对应的ONs值达到1.98 |e|~2.00 |e|。值得注意的是,若将该11c-2e离域π键近似简化为B_8单元单一主导的8c-2e离域键,其对应ONs值仅为1.68 |e|~1.78 |e|(图7(e′)),数值显著降低,揭示这三个π键中Cu_4与B_8单元之间的作用不能被忽视,该跨层电子成键恰为Cu_4单元在动力学模拟中沿分子轴稳定旋转而不发生偏离的重要原因。综上,AdNDP方案得到的成键模型与上述CMOs轨道分析结论完全吻合,进一步明确了Cu_4B_8团簇的多重离域成键特征。

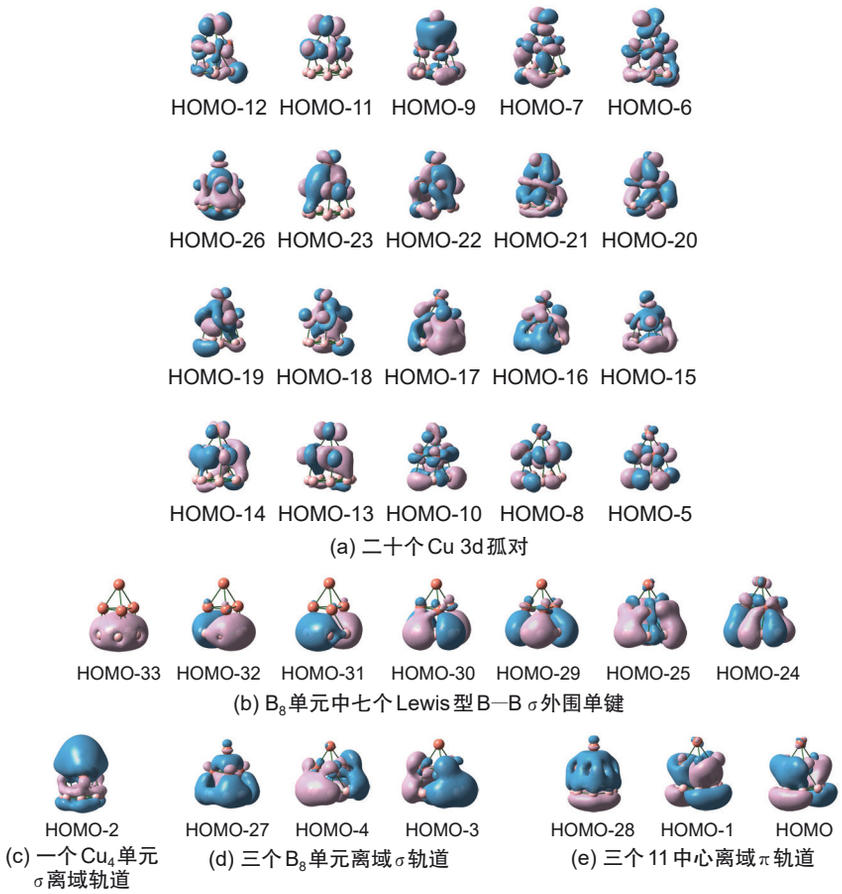


图6 Cu_4B_8(**1**)正则分子轨道图像

Fig. 6 Canonical molecular orbital diagrams of Cu_4B_8 (**1**)

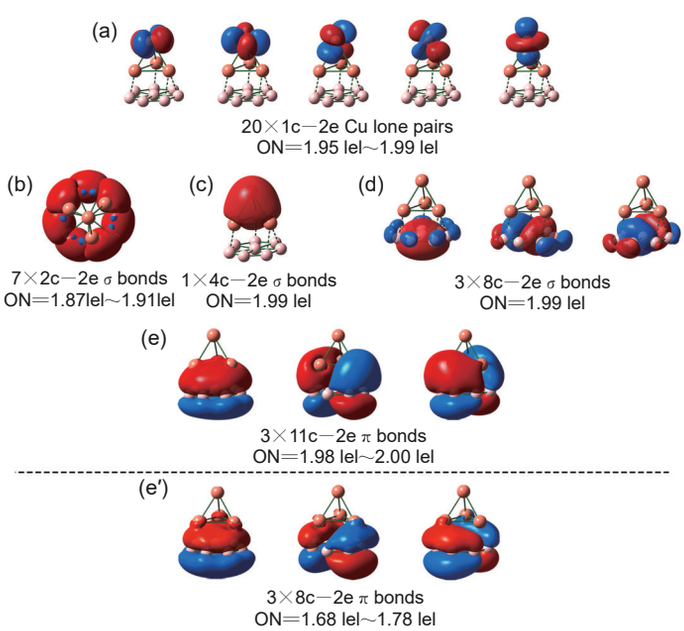


图7 Cu_4B_8(**1**)团簇的AdNDP成键方案(ON代表占据数)

Fig. 7 AdNDP bonding scheme for Cu_4B_8 (**1**) cluster (ON denotes occupation number)

2.5 三重芳香性

为了进一步验证Cu_4B_8的芳香性,我们计算了Cu_4B_8(**1**)等化学屏蔽表面(ICSS-zz),需预先说明的是,ICSS-zz与核独立化学位移(NICS)

采用相反的符号定义:正值对应磁屏蔽区域(黄色等值面),负值对应去屏蔽区域(绿色等值面)。如图8(a)所示,Cu_4B_8(**1**)在垂直于分子轮平面的方向上被完整的屏蔽区(黄色)包裹,而在分子轮平面附近则呈现去屏蔽区(绿色),展现出典型芳香体系所具有的各向异性磁屏蔽特征。相应地,我们进一步分别计算了$[B_8]^{2-}$与$[Cu_4]^{2+}$单元的ICSS-zz分布(图8(b)、图8(c))。结果表明,两个子单元各自独立呈现出高度相似的显著磁屏蔽效应,即垂直方向均被屏蔽区包裹,环平面附近均为去屏蔽区,证实二者均具备独立的芳香性。综上,ICSS-zz分析与化学成键研究结果相互印证,共同支持Cu_4B_8团簇的三重芳香性特征。

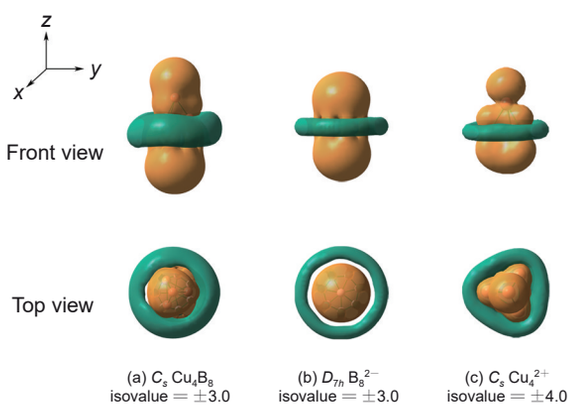


图8 Cu_4B_8(**1**)及其子单元的等化学屏蔽表面(ICSS-*zz*)图(a)Cu_4B_8(**1**)整体,(b)$[B_8]^{2-}$单元,(c)$[Cu_4]^{2+}$单元(绿色等值面,去屏蔽区;黄色等值面,屏蔽区)。

Fig. 8 ICSS-*zz* isochemical shielding surfaces of Cu_4B_8 (**1**) and its subunits

(a) the whole Cu_4B_8 (**1**) cluster, (b) the $[B_8]^{2-}$ unit, and (c) the $[Cu_4]^{2+}$ unit (green isosurfaces, deshielding regions; yellow isosurfaces, shielding regions).

2.6 红外光谱模拟

为了后续的实验表征,在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下对Cu_4B_8(**1**)进行了红外光谱理论模拟与归属分析,结果如图9所示。Cu_4B_8团簇的红外光谱呈现出多峰分布特征,在700 cm^{-1}附近出现较强的特征吸收峰,其余中低强度吸收峰分布于100 cm^{-1}~500 cm^{-1}、800 cm^{-1}~1 000 cm^{-1}及1 300 cm^{-1}~1 400 cm^{-1}区间。其中,100 cm^{-1}~300 cm^{-1}区间的多个弱强度吸收峰,主要归属于团簇骨架中Cu原子的低频振动模式,包括Cu与B或Cu原子之间的弯曲/伸缩振动,以及Cu原子相对于B_8单元的摆动振动。415与468 cm^{-1}的吸收峰主要归属于B—B原子之间的弯曲振动。688 cm^{-1}处的吸收峰强度远高于其他吸收峰,对应于B_8单元骨架内中心硼原子与外围硼原子的反对称伸缩振动模式。802与962 cm^{-1}处的吸收峰分别归因于中心硼原子与外围硼原子的对称/反对称伸缩振动。1 353 cm^{-1}的吸收峰主要为B_8单元外围硼原子之间的伸缩振动。整体而言,B_8Cu_4团簇的红外光谱特征峰展示了B_8分子轮骨架的特征振动模式在光谱中占据较为重要的地位,同时也不能忽略Cu_4与B_8单元的相互作用,为理解该类硼基团簇的成键与结构稳定性提供了相关理论依据。

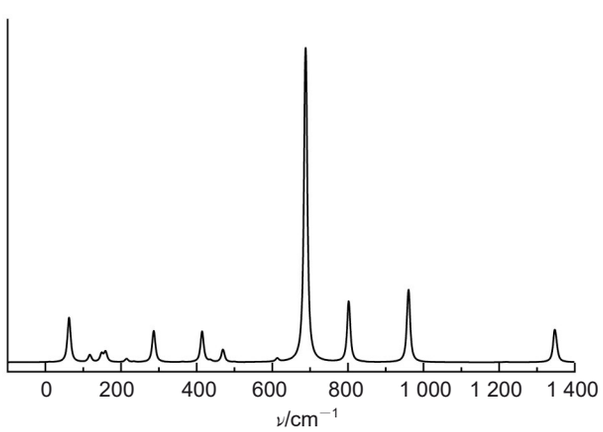


图9 Cu_4B_8(**1**)在PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP水平下模拟的红外光谱(IR)

Fig. 9 Simulated infrared (IR) spectrum of Cu_4B_8 (**1**) calculated at the PBE0-D3(BJ)/def2-TZVPP level

4 结论

本文基于理论计算对Cu_4B_8团簇的结构、化学成键及动力学流变行为进行了系统性理论研究。Cu_4B_8团簇整体由顶端立体Cu_4三角锥单元与底部B_8分子轮单元共同构筑,为$[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$电荷转移复合物。动力学模拟结果表明,顶端Cu_4三角锥单元可依托B_8分子轮基底,沿团簇中心轴实现自由旋转。化学成键与ICSS分析证实,Cu_4B_8团簇具有2σ/6σ/6π三重芳香性。究其本质,$[Cu_4]^{2+}[B_8]^{2-}$双单元自身的结构稳定性,以及贯穿双单元的离域π键协同耦合作用,有效约束了Cu_4单元的侧向偏移与滑脱,使其能够始终围绕中心轴稳定旋转,赋予了团簇

良好的动力学流变性。Cu_4B_8团簇有效拓展了过渡金属形成立体分子转子的构筑维度,可为新型纳米分子机器的设计提供理论参考。

参考文献:

[1] Lipscomb W N. The Boranes and Their Relatives[J]. *Science*, 1977, **196**(4294): 1047−1055. DOI: 10.1126/science.196.4294.1047.

[2] 沈艳芳, 徐畅, 黄敏, 等. 硼团簇、硼烷及金属硼化物的研究现状[J]. 化学进展, 2016, **28**(11): 1601−1614. DOI: 10.7536/PC160533.
Shen Y F, Xu C, Huang M, *et al*. Research Advances of Boron Clusters, Borane and Metal-doped Boron Compounds[J]. *Prog Chem*, 2016, **28**(11): 1601−1614. DOI: 10.7536/PC160533.

[3] Huang W, Sergeeva A P, Zhai H J, *et al*. A Concentric Planar Doubly π-aromatic B_{19}^- Cluster[J]. *Nat Chem*, 2010, **2**(3): 202−206. DOI: 10.1038/nchem.534.

[4] Jiménez-Halla J, Islas R, Heine T, *et al*. B_{19}^-: An Aromatic Wankel Motor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(33): 5668−5671. DOI: 10.1002/anie.201001275.

[5] Martínez-Guajardo G, Sergeeva A P, Boldyrev A I, *et al*. Unravelling Phenomenon of Internal Rotation in B_{13}^+ Through Chemical Bonding Analysis[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(22): 6242−6244. DOI: 10.1039/C1CC10821B.

[6] Fagiani M R, Song X W, Petkov P, *et al*. Inside Back Cover: Structure and Fluxionality of B_{13}^+ Probed by Infrared Photodissociation Spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(2): 501−504. DOI: 10.1002/anie.201610954.

[7] Wang Y J, Zhao X Y, Chen Q, *et al*. B_{11}^-: A Moving Subnanoscale Tank Tread[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(38): 16054−16060. DOI: 10.1039/C5NR03732H.

[8] Wang Y J, You X R, Chen Q, *et al*. Chemical Bonding and Dynamic Fluxionality of a B_{15}^+ Cluster: A Nanoscale Double-axle Tank Tread[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(23): 15774−15782. DOI: 10.1039/c6cp02544g.

[9] Moreno D, Pan S, Zeonjuk L L, *et al*. B_{18}^{2-}: A Quasi-planar Bowl Member of the Wankel Motor Family[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(60): 8140−8143. DOI: 10.1039/c4cc02225d.

[10] Tai T B, Ceulemans A, Nguyen M T. Disk Aromaticity of the Planar and Fluxional Anionic Boron Clusters $B_{20}^{-/2-}$ [J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(15): 4510−4512. DOI: 10.1002/chem.201104064.

[11] Martínez-Guajardo G, Cabellos J L, Díaz-Celaya A, *et al*. Dynamical Behavior of Borospherene: A Nanobubble[J]. *Sci Rep*, 2015, **5**(1): 11287. DOI: 10.1038/srep11287.

[12] Yan M, Li H R, Zhao X Y, *et al*. Fluxional Bonds in Planar B_{19}^-, Tubular Ta@B_{20}^-, and Cage-like B_{39}^-[J]. *J Comput Chem*, 2019, **40**(9): 966−970. DOI: 10.1002/jcc.25728.

[13] Wang Y J, Feng L Y, Guo J C, *et al*. Dynamic Mg_2B_8 Cluster: A Nanoscale Compass[J]. *Chem Asian J*, 2017, **12**(22): 2899−2903. DOI: 10.1002/asia.201701310.

[14] Guo J C, Feng L Y, Wang Y J, *et al*. Coaxial Triple-layered Versus Helical $Be_6B_{11}^-$ Clusters: Dual Structural Fluxionality and Multifold Aromaticity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(34): 10174−10177. DOI: 10.1002/anie.201703979.

[15] Wang Y J, Feng L Y, Zhai H J. Divide and Stack Up: Boron-based Sandwich Cluster as a Subnanoscale Propeller[J]. *Chem Asian J*, 2019, **14**(17): 2945−2949. DOI: 10.1002/asia.201900915.

[16] Han P F, Wang Y J, Feng L Y, *et al*. Chemical Bonding and Dynamic Structural Fluxionality of a Boron-based Na_5B_7 Sandwich Cluster[J]. *Molecules*, 2023, **28**(7): 3276. DOI: 10.3390/molecules28073276.

[17] Wang Y J, Feng L Y, Zhai H J. Sandwich-type $Na_6B_7^-$ and $Na_8B_7^+$ Clusters: Charge-transfer Complexes, Four-fold π/σ Aromaticity, and Dynamic Fluxionality[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, **21**(33): 18338−18345. DOI: 10.1039/c9cp03611c.

[18] Zhang X Y, Guo J C. Dynamic Fluxionality of Ternary Mg_2BeB_8 Cluster: A Nanocompass[J]. *J Mol Model*, 2020, **26**(2): 30. DOI: 10.1007/s00894-020-4292-0.

[19] 李永霞, 程雅璇, 郭谨昌. 冲突芳香性Ca_3B_8纳米团簇转子的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2025, **46**(9): 85−94. DOI: 10.7503/cjcu20250149.
Li Y X, Cheng Y X, Guo J C. Theoretical Study of the Conflicting-aromatic Ca_3B_8 Nanocluster Rotor[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2025, **46**(9): 85−94. DOI: 10.7503/cjcu20250149.

[20] Liu L, Moreno D, Osorio E, *et al*. Structure and Bonding of IrB_{12}^-: Converting a Rigid Boron B_{12} Platelet to a Wankel Motor[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(32): 27177−27182. DOI: 10.1039/C6RA02992B.

[21] 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.

[22] Feng L Y, Guo J C, Wang Y J, *et al*. Boron-based Pd_3B_{26} Alloy Cluster as a Nanoscale Antifriction Bearing System: Tubular Core-shell Structure, Double π/σ Aromaticity, and Dynamic Structural Fluxionality[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, **25**(39): 26443−26454. DOI:

10.1039/d3cp03159d.

[23] Xu J, Zhang H, Cui Z. Fluxional Behavior and Stability of the $Cu_2B_8^-$ Cluster: A Copper Borozene with a Freely Rotating Cu_2 Dimer[J]. *Inorg Chem*, 2024, **63**(39): 18502−18507. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03143.

[24] Xu J K, Zhang H Y, Cui L J, *et al*. Dual Structural Fluxionality in the Copper Borozene Complex $Cu_3B_8^-$: A Two-layered Molecular Rotor[J]. *J Chem Phys*, 2024, **161**(17): 174306−174312. DOI: 10.1063/5.0232564.

[25] Yu R, Barroso J, Wang M, *et al*. Structure and Bonding of Molecular Stirrers with Formula $B_7M_2^-$ and B_8M_2 (M=Zn, Cd, Hg)[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, **22**(21): 12312−12320. DOI: 10.1039/d0cp01603a.

[26] Liu F L, Guo J C, Zhai H J. Boron-based Ternary $MgTa_2B_6$ Cluster: A Turning Nanoclock with Dynamic Structural Fluxionality[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, **26**(7): 6049−6057. DOI: 10.1039/D3CP05826C.

[27] Yu R, Yan G R, Liu Y Q, *et al*. Two-layer Molecular Rotors: A Zinc Dimer Rotating over Planar Hypercoordinate Motifs[J]. *J Comput Chem*, 2023, **44**(3): 240−247. DOI: 10.1002/jcc.26871.

[28] 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.

[29] Saunders M. Stochastic Search for Isomers on a Quantum Mechanical Surface[J]. *J Comput Chem*, 2004, **25**(5): 621−626. DOI: 10.1002/jcc.10407.

[30] Adamo C, Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model[J]. *J Chem Phys*, 1999, **110**(13): 6158−6170. DOI: 10.1063/1.478522.

[31] 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.

[32] 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.

[33] Weigend F, Ahlrichs R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, **7**(18): 3297−3305. DOI: 10.1039/b508541a.

[34] Purvis III G D, Bartlett R J. A Full Coupled-cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples[J]. *J Chem Phys*, 1982, **76**(4): 1910−1918. DOI: 10.1063/1.443164.

[35] Noga J, Bartlett R J. The Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure[J]. *J Chem Phys*, 1987, **86**(12), 7041 − 7050. DOI: 10.1063/1.452353.

[36] 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.

[37] Vandevondele J, Krack M, Mohamed F, *et al*. Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach[J]. *Comput Phys Commun*, 2005, **167**(2): 103−128. DOI: 10.1016/j.cpc.2004.12.014.

[38] 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.

[39] 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, **2**(10): 1893−1898. DOI: 10.1039/b009809o.

[40] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, **33**(5): 580−592. DOI: 10.1002/jcc.22885.

[41] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al*. Molpro: A General-purpose Quantum Chemistry Program Package [J]. *WIREs Comput Mol Sci*, 2012, **2**(2): 242−253. DOI: 10.1002/wcms.82.

[42] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al*. Gaussian 16 (Revision A.03)[CP]. *Wallingford*, CT, USA: Gaussian, Inc., 2016.

[43] Jiang W, DeYonker N J, Wilson A K. Multireference Character for 3d Transition-metal-containing Molecules [J]. *J Chem Theory Comput*, 2012, **8**(2): 460−468. DOI: 10.1021/ct2006852.

[44] 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.