DOI:10.13451/j. cnki. shanxi. univ(nat. sci.). 2017.03.019

# 配体稳定的全主族金属芳香性三明治理论研究

## 尤雪瑞,翟华金\*

(山西大学 分子科学研究所 纳米团簇实验室,山西 太原 030006)

摘 要:文章对配体稳定的合成相主族金属配合物 Al[Al[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>6</sub><sup>-</sup>(1)进行模型简化和成键分析,由此提出 全主族金属芳香性三明治概念。采用密度泛函理论在 PBE0/def2-TZVP 水平上对简化的模型金属配合物团簇[Al [Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2)作结构优化及频率计算,并利用正则分子轨道(CMO)、适应性自然密度划分(AdNDP)、轨道成 分分析等系列手段探究体系的成键特征。基于分子轨道分析团簇 2 的零级成键图像为[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup>Al<sup>3+</sup>[Al (NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup>,轨道成分分析则给出完备成键图像[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>0.35-</sup>Al<sup>0.30-</sup>[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>0.35-</sup>,后者与自然键轨道 (NBO)结果类似。体系含近似 7 中心 2 电子离域  $\pi$  和  $\sigma$ 键各一个,同时其核独立化学位移(NICS)为负值,表明团 簇 2 具有  $\pi$  和  $\sigma$ 双重芳香性。体系中两个[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> 金属层与 Al 夹心之间发生复杂的电荷反馈与负反馈,将多 至 4.5 个电子从上下金属层和夹心转移到金属层一夹心之间的 6 个 Al-Al 棱上,由此形成和稳定全金属三明治 结构。电荷转移过程可利用轨道成分分析进行定量的跟踪。

关键词:全主族金属芳香性三明治;纳米团簇;合成配合物;新型化学键;密度泛函理论 中图分类号:O641 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2017)03-0540-08

## Ligand-Stabilized All-Main-Group-Metal Sandwich Complex: Structure, Bonding, and Aromaticity

#### YOU Xuerui, ZHAI Huajin\*

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

Abstract: We model, at the density-functional theory (DFT) level, a synthetic main group metal complex using the  $[Al[Al(NH_2)]_6]^-$  cluster and propose a concept of ligand-stabilized all-main-group-metal aromatic sandwich. The structural optimization and frequency calculations at PBE0/def2-TZVP indicate that  $D_{3d}[Al$  $[Al(NH_2)]_6]^-$  cluster is a true minimum. Canonical molecular orbital (CMO) and adaptive natural density partitioning (AdNDP) analyses suggest that at the zeroth order the cluster can be formulated as  $[Al(NH_2)]_3^{2-}Al^{3+}[Al(NH_2)]_3^{2-}$ . A more realistic model is  $[Al(NH_2)]_3^{0.35-}Al^{0.30-}[Al(NH_2)]_3^{0.35-}$ , via quantitative orbital composition analysis, and natural bond orbital (NBO) data give a similar picture. The CMO and AdNDP analyses reveal a delocalized 7-center 2-electron (7c-2e)  $\pi$  bond, as well as a 7c-2e  $\sigma$ bond, rendering the system  $\pi$  and  $\sigma$  double aromaticity, which is also supported by nucleus independent chemical shift (NICS) calculations. Electron donation and back-donation occur in between two $[Al(NH_2)]_3$ layers and the Al core, collectively accumulating as many as 4. 5 electrons along the interlayer Al—Al edges, which stabilize the all-metal sandwich.

Key words: all-main-group-metal aromatic sandwich; nanoclusters; synthetic compounds; chemical bonding;

**收稿日期:**2017-06-15;**修回日期:**2017-06-20

基金项目:国家自然科学基金(21573138);山西省"三晋学者"支持计划

作者简介:尤雪瑞(1992-),女,山西吕梁人,博士研究生,研究领域为理论与计算化学。

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

density-functional theory

## 0 引言

以 20 世纪 50 年代初合成的二茂铁<sup>[1]</sup>为代表,"三明治化合物"或"夹心化合物"至今已有 60 余年持续研 究历程。典型三明治化合物是指由金属原子和两个环多烯形成的夹心式化合物。环多烯含离域  $\pi$  键,能作 为  $\pi$  电子给予体与金属原子形成配位化合物。二茂铁作为首例具有芳香族性质的有机过渡金属三明治化合 物,其发现展开了环戊二烯基与过渡金属  $\pi$  配合物的丰富化学,也为有机金属化学研究掀开新的帷幕<sup>[2-3]</sup>。 进入 21 世纪以来,三明治化合物领域取得两项里程碑式的进展。其一,美国科学家 2002 年合成一种全新的 "不含碳"三明治化合物 $[P_5 \operatorname{Ti}P_5]^2$ ,利用无机芳香性配体  $P_5$ <sup>-</sup> 代替芳香族环多烯<sup>[4]</sup>。其二,日本研究团队 2006 年将单原子金属夹心拓展为多原子金属层(但配体仍为环多烯)<sup>[5-6]</sup>。最近,作者与中科院合作者通过 合成实验与量子化学理论计算<sup>[7-8]</sup>表征了首例全金属芳香性三明治化合物 $[Sb_3 \operatorname{Au}_3 Sb_3]^3$ <sup>-</sup>。该化合物由一 个夹心 Au<sub>3</sub> 金属层和两层全金属芳香性 Sb<sub>3</sub> 环状配体相互叠合而成,总体呈三棱柱结构,具有优美的  $D_{3h}$ 对 称性。从学科发展角度,全金属芳香性三明治化合物属该领域的一项重要进展,将进一步激发人们对于新型 三明治化合物的兴趣与探索。

理论上,化学家们预测了一系列以第 13/14/15 主族元素团簇(包括金属团簇)为配体、过渡金属原子为 夹心的三明治化合物,例如[Al<sub>4</sub>TiAl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>等<sup>[9-10]</sup>。这些体系通常只能被视为模型化合物,因为对其势能面的 了解远非充分。那么,是否可能用主族金属原子作为夹心、以主族金属团簇作为配体,形成全主族金属三明 治化合物呢?如果可能,全主族金属三明治是否具有芳香性?全主族金属三明治化合物能否以合成相形式 存在?本文研究结果对上述问题作出肯定的回答。1999 年德国 Schnöckel 等<sup>[11]</sup>合成了一种类三明治结构 Al[Al[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>6</sub><sup>-</sup>(1)晶体化合物,其中全主族金属夹心结构[Al<sub>3</sub>-Al-Al<sub>3</sub>]<sup>-</sup>作为化合物的核心,在 [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> 配体作用下稳定存在。但文献中一直未见对此化合物的理论计算和成键分析。

在过去十余年里,我们一直致力于研究气相团簇<sup>[12-20]</sup>和合成化合物团簇<sup>[7-8,21-22]</sup>的结构、电子特性和新颖成键。就自由团簇而言我们的研究主题涉及硼球烯(全硼富勒烯)<sup>[12]</sup>、平面硼团簇<sup>[13-14]</sup>、硼羰基化学<sup>[16,18]</sup>、过渡金属 小轨道芳香性、δ-芳香性<sup>[15]</sup>、全金属芳香三明治<sup>[8]</sup>、结构流变团簇<sup>[17]</sup>等物理化学前沿方向。在本项工作中我们尝试从理论层面阐释主族金属夹心化合物 Al[Al[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>6</sub><sup>-</sup>(1)的结构和成键本质。为此我们设计了更为简化的模型团簇[Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2),即以 H 原子取代合成相中的 SiMe<sub>3</sub> 基团。注意到从与 Al<sub>3</sub> 环配位的角度讲,H 和 SiMe<sub>3</sub> 都是一价 σ 配体,因此模型团簇 2 可合理地反映合成相配合物 1 的结构和成键特性。我们利用密度泛函理论(DFT)<sup>[23]</sup>对模型团簇 2 进行结构优化和频率计算,通过正则分子轨道(CMO)、适应性自然密度划分(AdNDP)<sup>[24]</sup>、核独立化学位移(NICS)<sup>[25]</sup>等分析揭示该体系本质上具有独特的 π和 σ 双重芳香性。自然键轨道(NBO)<sup>[26]</sup>和轨道成分分析定量化地展示金属层和夹心之间的电子反馈与负反馈过程。基于本工作,我们确立全主族金属芳香性三明治化合物的概念。

### 1 理论方法

密度泛函理论<sup>[23]</sup>由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 等共同建立并逐渐发展成为电子结构计算的首选方法。 本工作使用的 PBE0 方法<sup>[27]</sup>在 PBE 基础上引入 25%的 HF 交换项,掺入的成分是通过理论推导而来,不含 拟合参数,因此保持了从头算方法的很多优点,又较为节省计算时间。我们应用 Gaussian 09<sup>[28]</sup>程序包,在 PBE0/def2-TZVP 水平上对[Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2)的几何结构进行全优化,并进行振动频率计算,结果表明 所得优化几何结构对应势能面上的能量极小点(无虚振动频率)。正则分子轨道和适应性自然密度划分<sup>[24]</sup> 用于分析体系的成键特性,其结果借助 Molekel 程序<sup>[29]</sup>实现可视化。自然键轨道<sup>[26]</sup>分析用于获得自然电荷 布居分布(NPA)和韦伯键级(WBI)。核独立化学位移<sup>[25]</sup>计算用来辅助表征体系的芳香性。轨道成分分析 借助 Multiwfn<sup>[30]</sup>程序完成。计算中所有收敛精度均取程序设定的默认值。

## 2 结果与讨论

2.1 模型团簇  $D_{3d}$  [Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2):优化结构、韦伯键级、自然电荷分布

我们从 Schnöckel 等报道的合成相晶体结构<sup>[11]</sup>获得  $S_6$  点群 Al[Al[N(SiMe\_3)\_2]]\_6<sup>-</sup>(1)初始结构(图 1 (a))。其中(SiMe\_3)\_2 配体较为庞大,但与 N 原子相互作用仅为经典两中心  $\sigma$  单键。为此我们用 12 个 H 原 子代替 12 个 SiMe\_3 基团,设计出简化模型团簇。在 PBE0/def2-TZVP 水平对其进行优化和频率计算,得到  $D_{3d}$ [Al[Al(NH\_2)]\_6]<sup>-</sup>(2)结构且无虚频,如图 1(b)所示。

团簇 2 可视为 Al<sub>7</sub> 内核与外围 6 个 NH<sub>2</sub> 配体相互作用形成的配合物。其中 Al<sub>7</sub> 内核由上下两个 Al<sub>8</sub> 正三 角形金属环与中心 Al 原子经由 6 个层间 Al—Al 链接结合而成,呈三明治构型。团簇 2 的理论优化结构参数 (键长、键角)及其与合成相配合物 1 实验结果的比较见表 1。为便于区分,7 个 Al 原子标注为两类:两个 Al<sub>8</sub> 环 上的 6 个 Al 原子记作 Al(i);夹心 Al 原子记作 Al(ii)。可以发现:团簇 2 的计算键长 Al(i)—Al(i)、Al(i)—Al (ii)、Al(i)—N 分别为 2 53、2 74、1 81 Å,与晶体 1 实验结果十分吻合。此外计算所得团簇 2 的/Al(i)Al(i)Al(i)Al (i)和/Al(i)Al(i)Al(i)键角也与晶体 1 严格一致,而/Al(i)Al(i)N 键角则有所差别(团簇 2:132.3°;晶体 1 :138 00°);这一差异主要源于晶体 1 中尺寸较大的 SiMe<sub>8</sub> 配体所导致的空间位阻效应。上述结构信息表明团 簇 2 是晶体 1 的可信模型,同时表明 PBE0/def2-TZVP 理论水平对本体系的适用性。



Fig. 1 (a) Original S<sub>6</sub> Al[Al[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]]<sub>6</sub><sup>-</sup>(1) complex based on reference [11] and
(b) optimized structure of a model D<sub>3d</sub>[Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2) cluster at PBE0/def2-TZVP level. Cluster 2 is constructed from complex 1 via isovalent substitution of the SiMe<sub>3</sub> groups by H

图 1 (a) 原始  $S_6$  点群  $Al[Al[N(SiMe_3)_2]]_6^-(1)$ 合成配合物,

(b) 在 PBE0/def2-TZVP 水平下优化的模型  $D_{3d}$  [Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(2) 团簇。

团簇 2 由配合物 1 经配体等电子替代实现,即用 12 个 H 原子替代 12 个 SiMe<sub>3</sub> 基团

李泽生等<sup>[31]</sup> 理论研究 Al<sub>3</sub><sup>+/0/-</sup> 得到 Al—Al 键长为 2 54 Å; Martinez<sup>[32]</sup>研究  $D_{3h}$  Al<sub>3</sub><sup>-</sup>得到键长为 2 52 Å。因此,结合 Pyykkö<sup>[33]</sup> 推荐的 Al—Al 共价单键键长(2 52 Å),我们认定团簇 2 中 6 个 Al(i)—Al(i) 链接 可视为单键;而层间 Al(i)—Al(ii) 链接则显著伸长,弱于单键,即 Al(ii) 与 Al(i)之间没有定域键。类似地, 外围 Al(i)—N 和 N—H 链接可近似看作单键。注意到 Al(i)—N 键长明显短于推荐的单键键长<sup>[33]</sup>,暗示 Al(i)—N 可能具有一定的多重键特征。韦伯键级支持上述大部分结论(表 1)。需要注意的是 Al(i)—N 的 韦伯键级仅为 0.52,与其短键长似有矛盾。主要原因是 Al(i)—N 键兼具较强的共价键与离子键特征。实际上 NH<sub>2</sub> 配体总的自然电荷为—0.68 |e|,而 Al(i)为+0.59 |e|。众所周知,韦伯键级通常不能准确反映离子键的贡献。

2.2 成键特征:正则分子轨道分析、零级图像、π和 σ 双重芳香性

Al、N、H 的电子组态分别为  $3s^2 3p^1$ , $2s^2 2p^3$  和  $1s^1$ ,加上额外电荷,团簇 2 共有 64 个价电子,其 32 个占 据价轨道见图 2一图 4。如 2.1 节所述,团簇 2 外围 6 个 N—Al 和 12 个 N—H 键可看作  $\sigma$  单键,此外 N 原 子存在 6 个电子孤对,上述外围 Lewis 成键元素共消耗 48 个电子,分子轨道如图 2 所示。这些轨道比较容易理解。以图 2(a)为例,HOMO-5/HOMO-7 为两个  $N_3$ "环"上 N 2p<sub>z</sub> 完全成键轨道的正相与反相叠加,它们可还原为两个 3 中心 2 电子(3c-2e)轨道,每个  $N_3$  环一个。同理,HOMO-4/HOMO-6'和 HOMO-4'/HO-MO-6 可组合为 2 对简并 3c-2e 轨道,每个  $N_3$  环一对。这样每个  $N_3$  环含一个完全成键轨道和一对简并的、部分成键/反键轨道,其进一步组合即为三个 N 2p<sub>z</sub> 孤对。简而言之,图 2(a)显示为六对 N 2p<sub>z</sub> 孤对。类似 地,图 2(b)和 2(c)分别为 6 个 N—Al 和 12 个 N—H 定域 2c-2e σ 单键。

#### 表1 结构1和2的键长、键角,以及自然键轨道分析所得的键级和自然电荷

Table 1 Bond distances and bond angles of optimized geometry of cluster 2 are

presented and compared with experimental data of complex 1.

Also presented are the Wiberg bond indices and natural atomic charges of cluster 1 via natural bond orbital (NBO) analysis

Bond distance (Å)	$Al(i) - Al(i)^{a}$	$Al(i) - Al(ii)^{a}$	Al(i)	-N	N-H
calc. (2)	2, 53	2.74	1. 81		1.01
exptl. (1)	2.5395 (7)	2.7370 (4)	1. 8439 (12)		_
$Pyykk{\ddot{o}}^{ m b}$	2.	52	Al-N	Al = N	1. 03
			1.97	1.73	
Wiberg bond index	0.89	0.61	0.	52	0.85
Natural charge ( e )°	Al(i)	Al(ii)	Ν		Н
	0.585	-0.438	— 1.	422	0.372
Bond angle (°)	∠Al(i)Al(i)Al(i)		∠Al(i)Al(ii)Al(i)		∠Al(ii)Al(i)N
calc. (2)	60. 0		124.9		132.3
exptl. (1)	60.000		124.717(14)		138.00(4)
a. 三明治结构 2 的夹心原	京子记作 Al(ii),其	它 Al 原子记作 Al	(i);b.文献[33]推荐	的典型键长;c.	每个 Al、N 或 H 原子上所
│   带电荷。					

扣除上述外围 Lewis 成键元素,团簇 2 中 Al<sub>7</sub>内核可视为 16 电子体系。其中 12 个电子主要参与上下 层 Al<sub>3</sub>环的 Al—Al σ 单键,其对应轨道如图 3 所示。这组轨道与图 2(a)或 2(b)存在形式上的对应关系,其 定域性不难确定和理解。至此体系仅剩余4个电子,它们对于体系的成键至关重要,其分子轨道如图4所 (a) 6N lone pairs



图 2 团簇 2 中 Al<sub>7</sub> 的外围成键: (a) 6 个 N 2p 孤对电子, (b) 6 个 N—Al  $\sigma$  单键, (c) 12 个 N—H  $\sigma$  单键

示。HOMO和 HOMO-3 均为离域轨道,主要集中于 Al<sub>7</sub> 核上(含向 Al-NH<sub>2</sub> 单元的延伸),具有近似 7c-2e 特征。表 2 列出它们的详细轨道成分<sup>[30]</sup>。可以发现,夹心 Al(ii)原子对这二个轨道的贡献仅为 21% ~ 23%,居于次要地位;而在 HOMO 中上下 Al<sub>3</sub> 环各贡献约 31%,在 HOMO-3 中上下[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> 环各贡献 约 37% (其中 Al<sub>3</sub> 占 14%,N<sub>3</sub> 占 23%)。这一方面表明团簇 2 中额外电子主要分布在上下 Al<sub>3</sub> 环,另一方 面说明上下层 Al<sub>3</sub> 或[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> 环主导体系的离域成键。基于轨道分析有两点结论:(1)团簇 2 中找不到 任何一个由夹心 Al(ii)原子占主导地位的分子轨道,夹心 Al(ii)形式上处于 Al<sup>3+</sup>价态;(2)作为"零级近似图 像",团簇 2 可表述为[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup> Al<sup>3+</sup>[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup>。



具体分析到离域轨道的性质,HOMO-3 中上下 N<sub>3</sub>"环"的成分形式上具有  $\pi$  特征,但因 N····N 间距较大,只能近似为对 N 孤对的部分贡献;上下 Al<sub>3</sub> 环的主要贡献为 s/p 杂化,具有  $\sigma$  特征,表明体系具有一定程度的  $\sigma$  芳香性。必须指出, $\sigma$  芳香性总体上是微弱的,因为每个 Al<sub>3</sub> 对 HOMO-3 的贡献仅为 14% (表 1),

即:团簇 2 中 Al<sub>3</sub> 环的  $\sigma$  芳香性近似为典型  $3c-2e \sigma$  芳香体系的 1/7。HOMO 则为 Al<sub>3</sub> 环占主导的离域  $\pi$  轨道,两个 Al<sub>3</sub> 环各贡 献 31%,赋予体系较强的  $\pi$  芳香性。可以认为,Al<sub>3</sub> 环  $\pi$  芳香性近 似为典型  $3c-2e \pi$  芳香体系的 1/3。总而言之,分子轨道分析表明 团簇 2 含离域  $\pi$  和  $\sigma$  轨道各一个,它们赋予上下 Al<sub>3</sub> 环  $\pi$  和  $\sigma$  双重 芳香性;其中  $\pi$  芳香性较强,而  $\sigma$  芳香性则相对微弱。

值得特别指出的是,三明治团簇 2 中各 $[Al(NH_2)]_3^2$  芳香环 无须分别满足(4n+2) Hückel 规则,而可以通过两个芳香环之间 的耦合集体上实现电子计数,即各芳香环仅需提供、甚至只是形式 上提供 Hückel 规则要求电子数的一半。因此,每个[Al]



 $(NH_2)_3^{2-}$ 芳香环虽然只有离域  $\pi$  和  $\sigma$  电子各一个,却能成就团簇 2 的  $2\pi$  和  $2\sigma$  双重芳香性(图 4)。 表 2 团簇 2 中 HOMO 和 HOMO-3 的轨道成分分析

		-			
Table 2	Composition	analysis for	HOMO and	HOMO-3 ir	1 <b>2</b>

Atom -		Al (%)				N (%)			
		3s	3px	3py	3 p <sub>z</sub>	2s	$2\mathrm{p_x}$	$2\mathrm{p_y}$	$2\mathrm{p_z}$
	Al(i) <sup>a</sup>	1.45	0	0.35	8.75	_	_	_	_
	Al(i) <sup>b</sup>	1.45	0.26	0	8.75	_	_	_	_
HOMO	Al(ii)	0	0	0	21.01	_	_	_	_
	$N^{c}$	_	_	—	_	0.11	0.07	0.02	1.75
	$\mathbf{N}^{\mathrm{d}}$	_	_	_	_	0.11	0	0.09	1.75
	Al(i) <sup>a</sup>	1.8	0	0.86	1.93	_	_	_	_
	Al(i) <sup>b</sup>	1.8	0.64	0.21	1.93	_	_	_	_
HOMO-3	Al(ii)	22.85	0	0	0	_	_	_	_
	$N^{c}$	_	_	_	—	0.19	0	0.32	7.30
	$\mathbf{N}^{\mathrm{d}}$	—	—	—	—	0.19	0.24	0	7.30
a. 可能是 Multiwfn 程序的技术问题,Al <sub>3</sub> 环中 Al 原子分成两类,其对 HOMO 和 HOMO-3 的贡献稍有不同。本类含图 1									
(b)中垂直纸面的 2 个 Al 原子。									
b. 本类含图 1(b)中纸面内的 4 个 Al 原子;c. 本类含图 1(b)中纸面内的 4 个 N 原子;d. 本类含图 1(b)中垂直纸面的 2 个 N 原子。									

2.3 成键特征:AdNDP 分析和 NICS 计算

上节的轨道分析结果可用 AdNDP<sup>[24]</sup>数据更直观地进行表达。AdNDP 方法是 NBO 分析的一种拓展,

它将分子体系的成键描述为 n 中心 2 电子(nc-2e)键,其中 n 的取值从 1 直至体系所含的总原子数。因此 AdNDP 不仅能还原经典 Lewis 成键元素(孤对和 2c-2e 定域键),也能揭示体系的非经典多中心成键(芳香 性)。图 4 为团簇 2 的 AdNDP 方案:第一行展示 6 个外围 N 2p 孤对、6 个 N-Al  $\sigma$  定域单键、12 个 N-H  $\sigma$ 定域单键。第二行则为 Al<sub>7</sub> 核中的 6 个环内 Al-Al  $\sigma$ 定域单键和 2 个离域键( $\pi$  和 $\sigma$  各一个)。这一成键图 像与上节完全一致,再次表明团簇 2 具有双重芳香性。有趣的是 Al<sub>3</sub> 环内 Al-Al  $2c-2e \sigma$  键占据数较低 (1.63 |e|),这与 Al 向 N 的电荷转移有关(见表 1);离域  $\pi$  和 $\sigma$ 键虽然对环内 Al-Al 键贡献微弱(表 2),但 足以补偿之,使其键长达到单键水平。



Fig. 5 AdNDP bonding pattern for cluster 2. Occupation numbers (ONs) are shown

## 轨道占据数(ON)已列出

图 5 团簇 2 的 AdNDP 成键图像

为了辅助表征团簇 2 体系的芳香性,我们计算 其 NICS<sup>[25]</sup>值,因为它具有简便性和高效性,可作为 判断 芳香性的一种独立的、强有力的证据。在 PBE0/def2-TZVP 水平下计算 Al<sub>3</sub> 环中心及环上 1 Å处的 NICS 和 NICS<sub>2</sub>值,结果见表 3。所有 NICS(0)值均为负,显示体系具有  $\sigma$ 芳香性; NICS (1)值为负则说明体系具有  $\pi$ 芳香性。

2.4 三明治结构的形成:电子反馈与负反馈

表 3 团簇 2 的 NICS 计算结果。

#### R为计算点距离 Al<sub>3</sub> 环中心的距离

 Table 3
 Calculated nucleus independent chemical

shift (NICS) for  ${\bf 2}$  at PBE0/def2-TZVP level

рÅ	NICS, ppm				
к,А	NICS	NICS <sub>zz</sub>			
0. 0	-45.38	-42.51			
1. 0	-47.69	-35.22			

前面 2.2 和 2.3 节的成键分析揭示,团簇 2 是一个配体稳定的全主族金属芳香性三明治。全金属三明 治的层间 Al(i)—Al(ii)成键如何形成?零级图像 $[Al(NH_2)]_3^2 Al^3 + [Al(NH_2)]_3^2 = 5$  NBO 电荷分布 $[Al(NH_2)]_3^{0.28} Al^{0.44} = [Al(NH_2)]_3^{0.28} (表 1)之间的差异如何协调?为厘清上述问题,我们通过轨道成分分析研究上中下三层之间的电荷转移过程。$ 

仔细观察轨道图像(图 2一图 4)不难看出,虽然每个轨道都可以近似地指定为孤对/单键/离域键,但多 个轨道含有我们尚未讨论的"次级成分"。比如,HOMO-2/HOMO-2′主要归于上下 Al<sub>3</sub> 环内 Al(i)—Al(i) 2c-2e σ键,但它们却包含显著的 Al(ii) 2p 成分(26%)。又如,HOMO-7 属 N 2p 孤对电子,却有 Al(ii) 2s 参与(7.5%)。类似这样的轨道可列出 11 个,其次级成分均超过 5%,见表 4。表中第一行假定体系的额外 电荷分布在上下[Al(NH<sub>2</sub>)]。层,而夹心 Al(ii)亦向上下层负反馈所有价电子,呈 Al(ii)<sup>3+</sup> 价态,此即前面 2.2节的零级图像。第二、三行修正离域轨道 HOMO 和 HOMO-3 中 Al(ii)的成分。上述二项的综合效应 是夹心 Al(ii)原子向上下金属层负反馈 2.12 |e| (未计额外电荷)。后面 9 个轨道反映上下层芳香环向夹心 Al(ii)的电子反馈,共计 2.42 |e|。上述 11 个轨道的次级成分展示强大的集体效应,使零级图像的 Al(ii)<sup>3+</sup> 价夹心原子回复到 Al(ii)<sup>0.30-</sup>,这十分接近 NBO 电荷态 Al<sup>0.44-</sup>(表 1)。作为一种极其粗略的近似,我们假定 从上下金属层向夹心反馈的电子(2.42 |e|)和由夹心向上下金属层负反馈的电子(2.12 |e|)累积在层间的 6 个Al(i)—Al(ii)链接上,可给出其键级为~0.4,这与计算所得韦伯键级(0.61;表 1)可比拟。我们指出,电子反馈、负反馈是共价作用的典型表现形式,使上下金属层和夹心金属原子相互粘合形成三明治结构,而上下金属环的 π和 σ双重芳香性则进一步稳定该全金属三明治体系。

Process	CMO	Al(ii)	(%)	$[Al(i)(NH_2)]_3(\%)$	Electron transfer ( $ e $ )	
	CMOs	s	р	s+p	Al(ii) <sup>a</sup>	
Zeroth order	_	_	_	_	+3	
$[Al(i)(NH_2)]_3$	HOMO	_	21.03	75.37	-0.42	
→ Al(ii)	HOMO-3	23.20	_	74.89	-0.46	
	HOMO-2	_	26.07	72.68	-0.52	
$\begin{bmatrix} Al(i)(NH_2) \end{bmatrix}_3 \\ \rightarrow Al(ii)$	HOMO-2'	_	26.07	72.64	-0.52	
	HOMO-6	_	5.17	94.56	-0.10	
	HOMO-6'	_	5.17	94.50	-0.10	
	HOMO-7	7.49	_	92.20	-0.15	
	HOMO-8	_	12.34	87.18	— O. 25	
	HOMO-9	13.39	_	86.08	— 0. 27	
	HOMO-12	—	11.15	88.00	-0.22	
	HOMO-13	14.38	_	84.18	— 0. 29	
	Fir	nal charge state	2		-0.30	
a. 以夹心 Al 原子为准 :获得电子记为"一",失去电子记为"十"。						

表 4	团簇	2	中的电	同荷转移过程
-----	----	---	-----	--------

Table 4 Charge redistribution in cluster 2. Some 11 CMOs participate in these processes

#### 3 结论

在密度泛函理论水平下研究了模型三明治团簇[Al[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>6</sub>]<sup>-</sup>的结构、电子特性及成键。该团簇的 上下 Al<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 环呈交错构型,夹裹一个 Al 中心,整体具有  $D_{3d}$ 对称性,与文献报道的一种合成相配合物 类似。正则分子轨道、AdNDP、NBO、NICS 等分析表明模型团簇含离域  $\pi$  和  $\sigma$  键各一个,具有双重芳香性。 体系的零级近似图像为[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup> Al<sup>3+</sup>[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>2-</sup>,而 NBO 有效图像则为[Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>0,28-</sup> Al<sup>0,44-</sup> [Al(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub><sup>0,28-</sup>。详细的轨道成分分析跟踪电荷在金属层和金属夹心之间的反馈与负反馈过程,可定量地 解释零级图像与有效成键图像之间的差异。电子反馈与负反馈稳定三明治体系,并可粗略解释层间金属-金 属链接的键级。本工作确立配体稳定的全主族金属芳香性三明治化合物的科学概念。 参考文献:

- Wilkinson G, Rosenblum M, Whiting M C, et al. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl[J]. J Am Chem Soc, 1952, 74:2125-2126. DOI:10.1021/ja01128a527.
- [2] Streitwieser A Jr, Müller-Westerhoff U. Bis(cyclooctatetraenyl) uranium (Uranocene). A New Class of Sandwich Complexes that Utilize Atomic f Orbitals[J]. J Am Chem Soc, 1968, 90:7364. DOI:10. 1021/ja01028a044.
- [3] Vidyaratne I, Nikiforov G B, Gorelsky S I, et al. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2009.48:6552-6556. DOI:10. 1002/anie. 200900957.
- [4] Urnežius E, Brennessel W W, Cramer C J, et al. A Carbon-Free Sandwich Complex[(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Ti]<sup>2-</sup>[J]. Science, 2002, 295: 832-834. DOI:10.1126/science.1067325.
- [5] Murahashi T, Fujimoto M, Oka M, et al. Discrete Sandwich Compounds of Monolayer Palladium Sheets[J]. Science, 2006, 313:1104-1107. DOI:10. 1126/science. 1125245.
- [6] Murahashi T, Kato N, Uemura T, et al. Rearrangement of a Pd<sub>4</sub> Skeleton from a 1D Chain to a 2D Sheet on the Face of a Perylene or Fluoranthene Ligand Caused by Exchange of the Binder Molecule[J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 3509-3512. DOI:10. 1002/anie. 200700340.
- [7] Pan F X, Li L J, Wang Y J, et al. An All-Metal Aromatic Sandwich Complex [Sb<sub>3</sub> Au<sub>3</sub> Sb<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137:10954-10957. DOI:10. 1021/jacs. 5b07730.
- [8] You X R, Tian W J, Li D Z, et al. On the Nature of Chemical Bonding in the All-Metal Aromatic [Sb<sub>3</sub> Au<sub>3</sub> Sb<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> Sandwich Complex [J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18:13423-13431. DOI: 10.1039/c6cp00101g.

- [9] Mercero J M, Ugalde J M. Sandwich-Like Complexes Based on "All-Metal" (Al<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Aromatic Compounds[J]. J Am Chem Soc, 2004, **126**: 3380-3381. DOI:10. 1021/ja039074b.
- [10] Yang L M, Ding Y H, Sun C C. Sandwich-like Compounds Based on the All-Metal Aromatic Unit Al<sub>4</sub><sup>2-</sup> and the Main-Group Metals M (M=Li, Na, K, Be, Mg, Ca)[J]. Chem Eur J, 2007, 13:2546-2555. DOI:10. 1002/chem. 200601223.
- [11] Purath A, Köppe R, Schnöckel H. [Al<sub>7</sub> {N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: A First Step Towards Aluminum Metal Formation by Disproportionation[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38:2926-2928.
- [12] Zhai H J, Zhao Y F, Li W L, et al. Observation of an All-Boron Fullerene[J]. Nat Chem, 2014, 6:727-731. DOI:10. 1038/ NCHEM. 1999.
- [13] Zhai H J, Kiran B, Li J, et al. Hydrocarbon Analogues of Boron Clusters-Planarity, Aromaticity and Antiaromaticity[J]. Nat Mater, 2003, 2:827-833. DOI:10. 1038/nmat1012.
- [14] 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[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42:6004-6008. DOI:10. 1002/anie. 200351874.
- [15] Zhai H J, Averkiev B B, Zubarev D Y, et al. δ Aromaticity in [Ta<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]<sup>-</sup> [J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 4277-4280. DOI:10, 1002/anie. 200700442.
- [16] Zhai H J, Chen Q, Bai H, et al. Boronyl Chemistry: The BO Group as a New Ligand in Gas-Phase Clusters and Synthetic Compounds[J]. Acc Chem Res, 2014, 47: 2435-2445. DOI: 10. 1021/ar500136j.
- [17] Wang Y J, Zhao X Y, Zhai H J, et al. B<sub>11</sub><sup>-</sup>: A Moving Subnanoscale Tank Tread[J]. Nanoscale, 2015, 7: 16054-16060. DOI:10, 1039/c5nr03732h.
- [18] Zhai H J,Li S D, Wang L S. Boronyls as Key Structural Units in Boron Oxide Clusters: B(BO)<sub>2</sub><sup>-</sup> and B(BO)<sub>3</sub><sup>-</sup> [J]. J Am Chem Soc, 2007, **129**: 9254-9255. DOI:10. 1021/ja072611y.
- [19] Zhai H J, Burgel C, Bonacic-Koutecky V, *et al.* Probing the Electronic Structure and Chemical Bonding of Gold Oxides and Sulfides in AuO<sub>n</sub><sup>-</sup> and AuS<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1,2)[J]. J Am Chem Soc, 2008, **130**, 9156–9167. DOI: 10. 1021/ja802408b.
- [20] Zhai H J, Zhang X H, Chen W J, et al. Stoichiometric and Oxygen-Rich M<sub>2</sub>O<sub>n</sub><sup>-</sup> and M<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (M=Nb, Ta; n=5-7) Clusters: Molecular Models for Oxygen Radicals, Diradicals, and Superoxides [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133: 3085-3094. DOI:10. 1021/ja110061v.
- [21] Popov I A, Pan F X, You X R, et al. Peculiar All-Metal σ-Aromaticity of the [Au<sub>2</sub>Sb<sub>16</sub>]<sup>4-</sup> Anion in the Solid State [J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55:15344-15346. DOI:10. 1002/anie. 201609497.
- [22] You X R, Feng L Y, Li R, et al. Chemical Bonding and σ-Aromaticity in Charged Molecular Alloys: [Pd<sub>2</sub>As<sub>14</sub>]<sup>4-</sup> and [Au<sub>2</sub>Sb<sub>14</sub>]<sup>4-</sup> Clusters[J]. Sci Rep ,2017,7:791. DOI:10. 1038/s41598-017-00867-5.
- [23] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. Phys Rev, 1964, 136:864-871. DOI:10.1103/PhysRev. 136. B864.
- [24] Zubarev D Y, Boldyrev A I. Developing Paradigms of Chemical Bonding: Adaptive Natural Density Partitioning[J]. Phys Chem Chem Phys, 2008, 10:5207-5217. DOI:10. 1039/b804083d.
- [25] 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: 6317-6318. DOI: 10. 1021/ja960582d.
- [26] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, et al. NBO 5. 0[CP], Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
- [27] Adamo C, Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model[J]. J Chem Phys, 1999, 110:6158–6170. DOI:10. 1063/1. 478522.
- [28] Frisch M J Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09, Revision D. 01[CP]. Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [29] Varetto U. Molekel 5. 4. 0. 8[CP]. Swiss National Supercomputing Center, Manno, Switzerland (2009).
- [30] Lu T, Chen F W. Calculation of Molecular Orbital Composition[J]. Acta Chim Sinica, 2011, 69:2393-2406.
- [31] Sun J, Li Z S, Sun C C, *et al.* Theoretical Study of Al<sub>n</sub> and Al<sub>n</sub>O (*n*=2-10) Clusters[J]. *J Phys Chem A*, 2006, **110**: 2729-2738. DOI:10.1021/jp051033+.
- [32] Alcantar-Medina K O, Herrera-Trejo M, Martinez A I, et al. Evolution of the Structural and Electronic Properties of Small Alkali Metal-Doped Aluminum Clusters [J]. Comput Theor Chem, 2017, 1099: 55-63. DOI: 10. 1016/j. comptc. 2016. 11. 008.
- [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, 119:2326-2337. DOI:10. 1021/jp5065819.