

硼团簇及其材料化学研究进展(II): 硼碳团簇及化合物的相似性

马艳娜^{1,+}, 李婉璐²⁺, 陈藤藤³, 陈学年^{1,4*}, 李 隽^{2,5*}, 王来生^{6*}

1 郑州大学化学学院, 河南, 郑州 453001

2 清华大学化学系理论化学中心, 稀土新材料教育部工程研究中心, 北京 100084

3 香港科技大学化学系, 香港 999077

4 河南师范大学化学化工学院, 河南省硼化学与先进材料重点实验室, 河南, 新乡 453007

5 中国科学院赣江创新研究院稀土基础科学中心, 江西, 赣州 341000.

6 Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912, USA (美国布朗大学化学系)

*通讯作者, E-mail: Lai-Sheng_Wang@brown.edu; junli@tsinghua.edu.cn; xnchen@htu.edu.cn

收稿日期: 20xx-xx-xx; 接受日期: 20xx-xx-xx; 网络版发表日期: 20xx-xx-xx

国家自然科学基金资助项目(编号: 22171246, U23A2078, 22271256, 22033005, 22388102, US NSF (CHE-2403841))

摘要 硼是元素周期表的第五号元素, 位于碳的左邻位, 两者之间有很多相似之处. 然而, 与丰富的碳化学的研究工作相比, 硼化学的研究相对薄弱. 碳原子的价电子构型为 $2s^2 2p^2$, 价电子数目与价轨道数相等. 但硼原子的价电子构型为 $2s^2 2p^1$, 价电子数少于价轨道数, 属于缺电子原子. 硼原子的缺电子特性使其不仅可以形成普通的两中心化学键, 还可以通过多中心键的方式共享电子以平衡体系的电子分布. 不同形式多中心键的存在使得含硼化合物大多具有独特的几何结构和电子离域的成键特点. 本文主要围绕硼碳之间的成键特点, 尤其是硼与碳化合物结构和成键的相似性, 对硼碳组成的五类化合物(硼碳单质的同素异形体及团簇、硼和芳烃反夹心化合物、硼烷和有机烷烃、BN 和 CC 等电子体、硼氧化合物和碳氧化合物)进行比较. 通过对比, 找出两者之间的相似性和差异, 进而借助丰富的碳化学知识来拓展含硼化合物的种类及其在材料化学方面的应用.

关键词 硼元素, 碳元素, 缺电子, 多中心化学键, 团簇

1 概述

硼和碳是元素周期表中第二周期第 IIIA 族和第 IVA 族的非金属元素, 在周期表中处于相邻的位置, 其性质在一定程度上具有相似性, 例如都有多种多样的成键方式, 可以形成丰富的化学结构. 然而, 由于价层电子结构不同, 导致二者形成的化合物和材料的性质也有显著差异. 长期以来, 碳化学尤其是有

机化合物受到人们的广泛关注, 这是因为有机物是生命产生的物质基础, 所有的生命体都包含有机化合物. 生物体内的新陈代谢和生物的遗传现象, 都涉及到有机化合物的转变. 此外, 许多与人类生活密切相关的物质, 如石油、天然气、棉花、染料、化纤、塑料、有机玻璃、天然和合成药物等, 均与有机化合物有着紧密联系. 硼化合物及其材料在医疗、化工、核能、磁性、超硬材料等新型材料领域具有广泛应用. 然而, 与丰富的碳化学相比, 硼化学的研究相对较少,

特别是对于硼团簇的研究更为缺乏^[1]. 从 2002 年, 才真正从实验和计算相结合的研究手段解决了中小尺寸硼团簇的几何和电子结构^[2-10].

硼原子的价电子构型为 $2s^2 2p^1$, 价电子数少于价轨道数, 属缺电子原子; 碳原子的价电子构型为 $2s^2 2p^2$, 其价电子数目与价轨道数相等. 与卤素、氧族元素相比, 二者均不易得到电子. 从电离能数据可以看出, 它们也不易失去电子, 故形成离子键的倾向较小. 形成的化合物的键型以共价键为主. 碳常见的氧化态为 +IV, 硼为 +III. 表 1 列出了碳和硼的一些基本性质的对比.

表 1 碳和硼元素的一些基本性质

Table 1 The basic properties of carbon and boron

	碳	硼
元素符号	C	B
原子序数	6	5
相对原子质量	12.01	10.81
价电子层结构	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^1$
主要氧化态	+IV, +II, 0 (-II, -IV)	+III, 0 (-V)
共价半径/pm	77	88
离子半径/pm M^{n+}	15($n=4$)	20($n=3$)
第一电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1086.5	800.7
电子亲和能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	121.9	26.7
电负性 (χ_p)	2.5	2.0

碳原子可以采用 sp^3 , sp^2 , sp 型杂化方式成键, 成键方式比较简单. 如图 1 所示, 在碳碳原子之间能形成两中心两电子 (2c-2e) 的碳碳单键、碳碳双键和碳碳三键. 碳原子与氢原子相连只能形成碳氢 σ 单键. 然而, 由于硼是缺电子原子, 硼硼之间除了可以形成硼硼单键、硼硼双键和硼硼三键外, 还可以形成三中心两电子键 (3c-2e)^[8-11]. 其中, 三角形的 BBB 结构为硼团簇的基本结构单元. 而硼原子与氢原子除了可以形成 2c-2e 硼氢 σ 单键外, 还可以形成 3c-2e 氢桥键, 这种氢桥键广泛存在于硼烷分子中^[12].

虽然硼和碳的成键方式不同, 但它们形成的许多结构却呈现出一定的相似性. 例如, 都可以形成原子团簇, β -菱形晶体硼的结构单元的核心部分是一个球形的 B_{84} ,^[13] 其结构与碳富勒烯 C_{60} 非常相似. 此外,

硼原子和碳原子都可以与氢原子结合形成相应的硼烷和烷烃, 二者虽然结构比较相似, 但是反应活性却差别很大. 本文将从硼碳单质的同素异形体及团簇、硼和芳烃反夹心化合物、硼烷和有机烷烃、BN 和 CC 等电子体、硼氧化合物和碳氧化合物五个方面出发, 详细介绍硼和碳之间的相似性和差异.

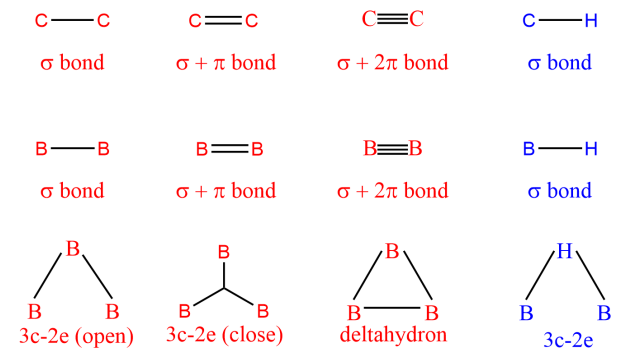


图 1 C-C 键和 B-B 键以及 C-H 键和 B-H 键的对比

Figure 1 Comparison of C-C and B-B bonds, and C-H and B-H bonds.

2 硼碳单质的同素异形体及团簇

碳有多种同素异形体, 自然界中的碳主要以金刚石、石墨和无定形三种形式存在. 金刚石是自然界中天然存在的最坚硬的物质. 在金刚石晶体中, 每个碳原子都以 sp^3 杂化方式与相邻的 4 个碳原子形成共价键, 组成无限的三维骨架, 是典型的原子晶体. 金刚石中的 C-C 键很强, 所有的价电子都参与了共价键的形成, 没有自由电子, 所以金刚石不仅硬度大, 熔点极高, 而且不导电.

石墨是碳的另一种同素异形体, 具有六边形层状结构. 层内每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与邻近的三个碳原子形成 σ 共价单键. 因此, 每个碳原子均有一个未参与杂化的 p 轨道, 并占有一个电子. 这些 p 轨道相互肩并肩重叠形成离域 π 键, 电子可以自由地在此类 π 型轨道上运动, 类似于金属中的自由电子, 因此石墨具有优良的导热和导电性.

1985 年 Richard Smalley 等人首次发现了含有 60 个碳原子的团簇化合物 C_{60} , 并推测了其结构^[14]. 由于 C_{60} 的结构很像建筑师 Buckminster Fuller 设计的薄壳圆穹顶, 因此被命名为富勒烯 (Fullerene). 之后, 人们又相继发现了其他全碳笼状团簇化合物(C_n , $n \geq$

20), 其中 C_{44} 、 C_{50} 、 C_{70} 、 C_{120} 、 C_{180} 等纯碳团簇具有相对较高的稳定性. 所以, 富勒烯的概念也就扩展为泛指由碳原子组成的多面体空心笼状分子. 1990 年, 美国科学家 Huffman 和德国科学家 Krätschmer 通过电弧法成功合成 C_{60} , 并证实其笼状结构的存在^[15]. 其他较大的富勒烯也相继从碳弧的煤烟中分离出来. 碳纳米管、石墨烯和石墨炔是人工合成的另外三种碳单质. 其中, 碳纳米管是单层石墨按一定的卷曲方式形成的管状结构^[16]. 根据卷曲方向的不同可以将其分成锯齿型、扶手椅型和螺旋型三种. 石墨烯则是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的二维碳纳米材料. 理想的石墨烯结构是平面六边形点阵, 可以看做是一层被剥离的石墨分子. 由 Novoselov 和 Geim 等人于 2004 年首次使用机械剥离的方法成功制备^[17]. 石墨炔是近年来被发现的一种新型的碳的同素异形体. 2010 年, 李玉良研究员及其团队首次在铜表面上使用化学合成的方法获得了此类新型全碳材料^[18]. 其中具有 sp 杂化态的碳碳三键线性结构, 具备优异的光电性能和高度化学稳定性, 有望成为下一代光电器件、半导体的关键材料.

与碳原子相似, 单质硼有无定形硼和晶态硼两种, 晶态硼是一种特别硬而脆的固体, 有各种复杂的晶体结构^[13], 主要包括 α -菱形硼、 α -四面体形硼和 β -菱形硼等. 晶态硼中的基本单元是一个由 12 个硼原子构成的二十面体— B_{12} , 每个硼原子与邻近的 5 个硼原子距离相等. 由于二十面体间的链接方式不同、键型不同, 所形成的晶体类型不同. 晶态硼的形态与压力和温度有关. 其中, 最常见的 α -菱形硼是在较低温度下形成的, 是层状结构, 此种硼是在低于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时生成的, 二十面体发生轻微变形, 且相互之间的结合力较弱. 因此, 在高温条件下化学稳定性较差, 容易转化为稳定的 β 型晶体.

另一方面, 硼团簇相比于碳团簇研究相对较少. 由于其独特的几何结构、电子结构和成键特征, 硼团簇具有复杂的物理和化学性质, 其制备和表征在理论和实验方面比较困难. 继 C_{60} 被成功发现以来, 一系列硼团簇的理论研究工作被陆续报道. 1993 年, 唐敖庆等人根据 Euler 公式(顶点 + 面 = 边 + 2)第一次建立了碳笼和硼笼之间的联系^[19]. 在碳笼中一个顶点对应三条边, 而在硼笼中则是一个面对应于三

条边. 因此, 当两类体系的边数相等时, 碳笼的顶点数与硼笼的面数相等, 二者均可以形成共轭多面体. 由此我们便可对两类体系的结构进行相互类推. 在 1997 年, Boustani 使用理论计算的方法研究了准平面硼团簇 B_7 , 且以此为单元进行二维延伸, 通过对比不同结构的能量发现孤立的二维硼结构并不能稳定存在^[20]. 2007 年, Ismail-Beigi^[21]和倪军^[22]课题组分别将硼团簇的研究扩展到二维硼材料, 通过第一性原理计算发现, 六角孔洞的存在可以使电子得以平衡离域地分布在整个体系当中, 从而稳定二维结构.

自 2001 年起, 王来生、李隽、Alexander Boldyrev 等课题组首次通过光电子能谱和量子化学理论相结合的研究方法对各种中小尺寸的硼团簇进行了系统的研究^[2-6,8-10]. 研究发现, 尺寸较小的硼团簇一般以准平面或平面结构存在, 其中许多结构具有离域电子结构和显著的芳香稳定性. 处于硼团簇边缘的硼原子均形成二中心二电子 ($2c-2e$) B-B 键, 而位于内部的硼原子通过离域的多中心轨道相互作用成键, 由此便产生了芳香性及多重芳香性的概念. 2003 年, 王来生和李隽课题组通过光电子能谱和理论计算相结合的方法表征了 B_x ($x = 10 - 15$) 的团簇, 发现硼团簇的 π 型分子轨道均与苯环等有机环的 π 轨道具有一一对应的关系, 如图 2 所示^[4], 他们首次提出了硼团簇与芳烃的类似性(Hydrocarbon analogues of boron clusters — planarity, aromaticity and antiaromaticity). 之后他们发现, 几乎所有平面型硼团簇的 π 型分子轨道均与多环芳烃的 π 轨道具有一一对应的关系^[9,10].

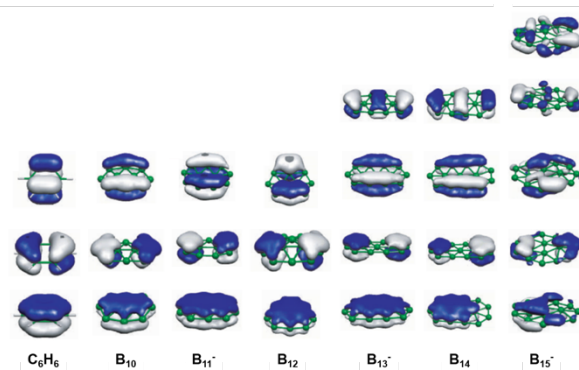


图 2 苯环与硼团簇离域 π 型分子轨道的对比^[17]

Figure 2 Comparison of the π MOs of planar boron clusters with those of benzene

2014 年, 王来生与李隽课题组通过光电子能谱技术和高精度理论计算, 发现 B_{36} 团簇为具有完美六边

形的准平面结构(图3)^[23]。此结构中心有一个六边形孔,周围三环分别有 $6n$ ($n = 1, 2, 3$)个硼原子。将完美的六边形 B_{36} 单元沿平面无限延展,则会得到含有六边形空的、类似于石墨烯的平面结构二维硼材料,王来生和李隽将其命名为borophene,中文名称定为“硼烯”(后来的一些文献中borophene也被称为“硼烯”)。同年, B_{35} 团簇被证实同样具有六边形结构,可看作在 B_{36} 顶部的第二层中心去除一个B原子形成的双孔结构^[24]。他们发现 B_{35} 团簇可能是一个更加灵活的构筑模块用于构筑含有不同六边形孔的硼烯。与石墨烯不同,硼烯有很多空穴用于平衡其缺电子特性。由于硼具有强的成键和有效的 $2s-2p$ 轨道杂化等特殊电子结构,硼烯可能会是一个好的导体甚至超导体,且由于其孔洞的存在此类材料将具有高韧性。因此,这一发现有可能有利于开发出一种全新的、比石墨烯更加有趣的轻元素二维纳米材料^[25]。可喜的是,这一预测于2015年被中美科学家分别独立证实,他们采用气相沉积的方法在惰性金属表面成功地合成了二维硼烯,^[26,27]并观测到了其中孔洞的存在^[27]。以 MgB_2 为原料制备了另一类BH二维材料^[28-30],由于H键合到B原子,且BH和C原子是等电子体,所以该类材料具有和石墨烯类似的六边形结构。

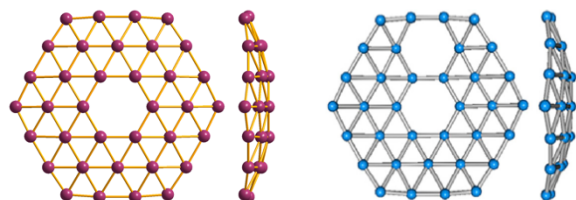


图3 B_{36} ^[19]和 B_{35} ^[20]硼烯元件团簇的稳定结构

Figure 3 The stable configurations of B_{36} and B_{35}

2014年,王来生、李隽和李思殿课题组共同从理论和实验上获得了第一个类似于富勒烯的全硼团簇 B_{40} ,并命名为“硼球烯”(borospherene)。这是硼团簇研究中的一个重要突破(图4)^[31]。但是,在凝聚态中,由于硼原子的缺电子性质,可能导致相邻的 B_{40} 单元发生较强的相互作用,因此实验制备类似于富勒烯的 B_{40} 材料目前仍然是一个挑战。但是,对 B_{40} 进行化学修饰或官能团化,^[32]有可能合成基于 B_{40} 的类富勒烯材料。上述工作发表后,曾晓成课题组模拟估算出 B_{40} 团簇的紫外吸收、红外和拉曼光谱^[33]。

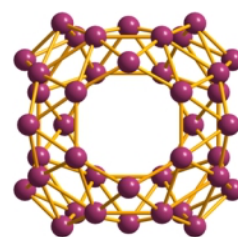


图4 B_{40} 硼球烯团簇的稳定结构^[26]

Figure 4 The stable configuration of B_{40}

3 硼和芳烃反夹心化合物

如前所述,平面硼团簇类似于芳烃,多具有较强的芳香性。其中, B_8^- 和 B_9^- 团簇被实验和理论证实均为B原子位于中心($B@B_n^-$)的完美平面结构^[5]。并发现将中心B原子更换为同主族金属元素Al之后,金属Al由于无法与周围B原子发生足够有效的相互作用,其最稳定结构将改变为Al位于侧边配位的构型^[34-36]。有趣的是,如果掺杂金属更换为过渡金属(3d, 4d, 5d),则体系呈现中心为过渡金属掺杂的不同尺寸的轮状结构($M@B_n^-$, $n = 8-10$)^[37-42]。以该类化合物为基本结构单元重复延伸的二维材料,由于既具有硼材料的韧性又具有过渡金属的导电性和强磁性,有望为合成新型具有优异光学性质、磁学性质、催化特性等材料提供有力理论依据^[43-46]。不同于芳烃,平面硼团簇可被金属中心掺杂的主要原因为:1)中心富电子金属可以平衡体系电子分布,从而中和硼团簇的缺电子特性;2)硼原子轨道半径相比于碳更加弥散,构成的群轨道更有利于与中心金属轨道有效重叠,从而形成稳定化学键^[1]。

为扩展掺杂的金属种类进而研究其独特的电子结构和化学成键,李隽和王来生课题组通过理论与计算相结合,研究了一系列稀土掺杂的硼团簇。他们发现与过渡金属形成 $M@B_n^-$ 轮状结构不同,单核镧系元素生成电荷转移化合物^[47,48]。而双核镧系硼团簇则形成反夹心硼化合物^[49]。这类化合物多具有较高对称性且表现出新颖的化学成键模式,丰富了硼化学的几何和电子结构,也拓展了化学成键的类型^[49-51]。与主族金属和过渡金属均不同,镧系元素由于其5d轨道能量较高且较为弥散,而4f轨道具有强烈的“量子初轨效应”,为了形成较稳定的化学相互作用,更倾向于与硼团簇形成金属位于顶端的半夹心

式电荷转移结构^[47,48]. 近期, 一类独特的镧系反夹心硼化物 LnB_xLn (Ln = 镧系金属; $x = 7-9$) 被理论和实验证实可以在气相稳定存在, 其结构和电子态如图 5a 所示(以 La 为例). 其中, $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ 的 $d\delta$ 和 $d\pi$ 空轨道被 B_x 的 π_2 、 σ_1 和 π_1 群轨道 (下角标数值为轨道截面数) 所稳定, 最终分别形成 $1e_{2u}$ 、 $3e_{1u}$ 、 $2e_{1g}$ 分子轨道(图 5b), 对总体相互作用均具有重要贡献^[49-51]. 金属与硼环的离域群轨道的相互作用, 构成了独特的 σ 、 π 型双重芳香性. 该结构还展示了一种新型的 (d-p) δ 键($1e_{2u}$), 对增强体系的稳定性发挥了关键作用. 后续研究陆续证明, 以该类结构为基础单元, 可以形成坍塌型三层三明治结构 $\text{Ln}_3\text{B}_{14}^-$ ^[52] 以及镧系金属掺杂硼球烯结构 $\text{Ln}_3\text{B}_{18}^-$ ^[53].

图 5 a) 不同尺寸镧系反夹心硼化物构型及对应电子态; b) B_8 环和镧系分子轨道相互作用能级图

Figure 5 a) The structures and ground state electronic states of different lanthanide-boron inverse-sandwiches; b) The MO correlation diagram of La_2B_8 from the B_8 and La moieties.

实际上, 芳烃与硼环类似, 也可以作为夹层共轭芳环和镧系元素形成反夹心化合物^[54-59]. 类似的 (d-p) δ 键也是镧系元素和有机芳环形成反夹心化合物的关键^[57,58]. 根据理论计算, 比较硼环 B_n 和芳烃环 C_nH_n ($n = 6 - 10$) 离域 π 轨道的能级图(图 6)可以说明硼环和芳烃反夹心化合物的成键特性, 从而解释了此类体系的稳定性. 通过对比可以发现, 随着环尺寸

的增大, 两类体系同类型 π 轨道的能量呈现降低趋势, 且碳环下降更为显著使其相比于硼环更易于得电子. 特别是具有两个节面的 π_2 轨道, 在 C_6H_6 中表现为反键性质, C_7H_7 中为弱反键, 而在 C_8H_8 芳环中逐渐显现为弱成键特征. 总体来看, 由于硼元素更高的电正性, 硼环轨道的能量普遍高于碳环轨道, 因此在金属掺杂的硼环化合物体系中金属多呈现出较低氧化态的形式, 此特性在材料的特定物理化学性质(如磁性和催化性质)的调控方面具有潜在的重要应用价值.

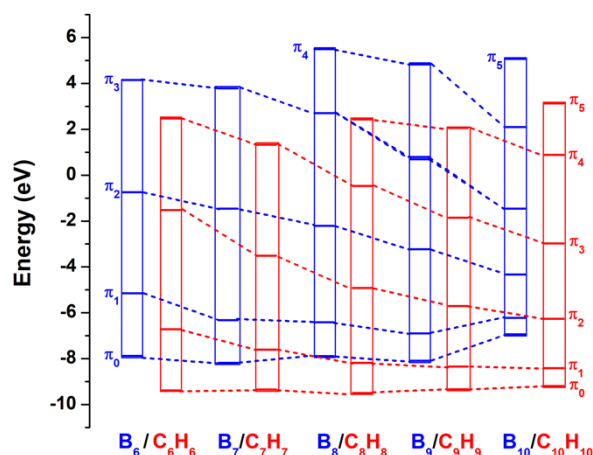


图 6 硼环和芳烃的 π 型轨道能级关联图

Figure 6 Comparison of the π -orbital energy levels between mono-cyclic boron cluster rings and hydrocarbons.

4 硼烷和有机烷烃

在碳氢两种元素组成的烃类化合物(包括烷烃、烯烃、炔烃、脂肪烃及芳香烃等)中, 存在 C-C 单键、C=C 双键、C $\equiv$ C 三键、C-H 键和共轭 π 键等. 其中, 烷烃类化合物由于只含 C-C 单键和 C-H 键, 这两种键的强度都很大, 而且碳和氢的电负性相差很小, 所以 C-H 键极性很小. 因此, 在一般情况下, 烷烃类化合物有相当高的化学稳定性, 与大多数试剂如强酸、强碱、强氧化剂等都不起反应. 同样, 芳香烃类化合物只含有共轭 π 键和 C-H 键, 而共轭 π 键同样具有一定的化学稳定性, 但是要比 C-C 单键活泼, 在特殊条件下, 可以发生加成反应、氧化反应和取代反应. 烯烃和炔烃相对活泼, 都可以发生加成反应, 烯烃还可以通过氧化反应发生双键的断裂, 生成醛、酮和羧酸等, 炔烃可以发生聚合反应. 但是, 总体来说, 烃类化合

物稳定性较高,需要在特殊条件下才能发生化学反应.

与烃类化合物类似,硼与氢两种元素组成的化合物被称为硼烷^[12],可以用化学通式 B_xH_y 表示. 除中性硼烷外,还有一系列的硼氢阴离子,例如 BH_4^- , $B_2H_7^-$, $B_3H_8^-$ 和 $B_nH_n^{2-}$ ($n = 4, 6, 10, 12$) 等. 与烃类化合物不同,这类硼氢化合物都是通过合成得到的. 由于分子量较小的硼烷具有较强的还原性,因此该类硼烷化合物大多遇氧气和水不稳定. 分子量较大的多面体硼烷有多种不同结构,最常见的是闭式(closo)、巢式(nido)和蛛网式(arachno)三种基本类型,通式分别为 $B_nH_n^{2-}$ 、 B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} . 表 2 列出了这三种硼烷的代表性化合物,三者之间的相互关系如下:从闭式硼烷中去掉一个顶点可以得到巢式硼烷,从巢式硼烷中再去掉一个顶点,可以得到蛛网式硼烷. 与巢式和蛛网式硼烷相比,闭式笼型硼氢阴离子化合物一般具有较高的稳定性. 其中,具有正二十面体笼型结构的 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子是热稳定性和化学稳定性最高的一类硼氢化合物^[60,61]. Housecroft 等人通过理论计算指出,随着温度的升高,其他闭式笼型硼氢阴离子最终都将转化为 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子^[62]. 与有机烷烃相比,硼烷的化学性质相对活泼,例如 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子可以发生取代反应,生成多卤代的 $B_{12}X_{12}^{2-}$ 团簇,也可以被氧化生成多羟基化产物^[63,64].

表 2 硼烷分类及代表性化合物

Table 2 The classification of boranes and typical compounds

类型	分子式	代表性化合物
closo-(闭式)	$B_nH_n^{2-}$	$B_{12}H_{12}^{2-}$
nido-(巢式)	B_nH_{n+4}	$B_{10}H_{14}$
arachno-(蛛网式)	B_nH_{n+6}	B_4H_{10}

当多面体硼烷骨架中的部分硼原子被碳原子取代时,得到另外一类非常重要的硼烷化合物--碳硼烷. 在碳硼烷中,由于碳氢基团(CH)与硼氢负离子基团(BH^-)是等电子体,它们可以互相取代. 因此,碳硼烷多面体可以看做是CH基团取代了硼烷负离子中的部分 BH^- 基团所得到的产物. 根据碳硼烷中碳原子的个数可以分为单取代的碳硼烷 $CB_{11}H_{12}^-$ 和双取代的碳硼烷 $C_2B_{10}H_{12}^-$. 其中,双取代的碳硼烷根据两个碳顶

点相对位置的不同,存在三种同分异构体:邻碳硼烷、间碳硼烷和对碳硼烷. 在加热条件下,三种异构体之间可以相互转化. 其中,最常见的为邻碳硼烷,可以通过 $B_{10}H_{14}$ 及其络合物与乙炔的加成反应制备(图 7).

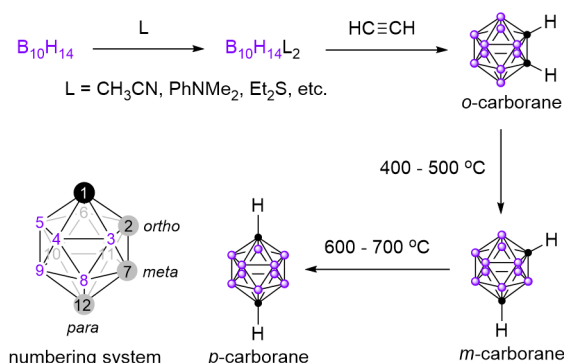


图 7 碳硼烷结构及相互间的转化

Figure 7 The configurations of carboranes and their transformation.

碳硼烷分子中的骨架电子高度离域,是一类超芳香性的笼状结构,可以看作是苯的三维类似物,表现出芳香体系的许多典型性质. 其中,碳硼烷碳上的氢较为活泼,能生成钠或锂的化合物,而 B-H 键的极性则相对较弱导致较不活泼. 与有机化合物中的芳环类似,碳硼烷也可以发生各种亲电取代反应,例如亲电卤化^[65,66]、傅克烷基化^[67]、亲电胺化^[68]以及亲电硫化^[69]等. 近几年,过渡金属催化的导向 C-H 键选择性官能团化受到了有机化学家们的青睐,各种各样的导向基团及过渡金属化合物被应用到了这类反应中^[70,71]. 与芳基化合物类似,当碳硼烷分子中带有导向基团时,也可以实现碳硼烷的选择性硼-氢键官能团化,香港中文大学的谢作伟课题组^[72-75]、南京大学的燕红课题组^[76-78]、复旦大学的金国新课题组^[79,80]和郑州大学的陈学年和马艳娜课题组^[81-83]在邻碳硼烷分子的选择性官能团化方面做了突出贡献(图 8).

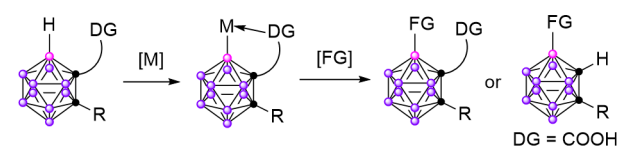


图 8 邻碳硼烷的导向 B-H 键选择性官能团化^[59-70]

Figure 8 Directed B-H selective functionalization of o-carborane

Duttwyler 课题组则对单取代的碳硼烷阴离子的选择性官能团化进行了系统研究, 分别以羧基、酰胺和吡啶作为导向基团实现了单取代碳硼烷阴离子的单官能团化、双官能团化以及多官能团化(图 9)^[84-87].

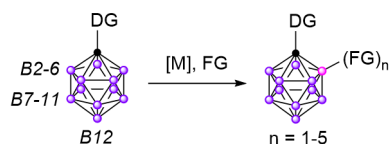


图 9 单取代碳硼烷阴离子的导向 B-H 键选择性官能团化 [71-74]

Figure 9 Directed B-H selective functionalization of 12-vertex monocarborane anion

如前所述, 烷烃中的 C-H 键几乎呈现惰性, 所以烷烃中 C-H 键的活化一直以来都是化学家们研究的热点之一. 与烷烃中的 C-H 键不同, 硼烷中的 B-H 键具有很高的反应活性. 硼氢化反应是 B-H 键的典型反应, 近几年受到了广泛关注^[88]. 最近, 陈学年课题组提出, 与传统的具有孤对电子的亲核试剂一样, B-H 键成键电子对具有亲核性, 可以分别和不同种类的电试剂, 如 M^{n+} , B, H^+ , 和 C 作用发生亲核取代反应^[89]. 据此, 他们发现了多种硼烷化合物的简便易行的合成方法, 包括氨硼烷^[90], 氨基乙硼烷^[91], 八氢三硼阴离子的碱金属盐^[92,93]和多面体硼烷^[94]. 这些发现解释了困扰硼化学界多年的二氢合乙硼烷^[95], 氨基乙硼烷^[96], 八氢三硼阴离子的碱金属盐^[92,93]和多面体硼烷的生成机理^[94].

另外, 硼氢化合物的储氢量高, 热值高, 燃烧产物分子质量低, 是一类潜在的高能材料, 已经用于火箭和汽车燃料, 并且在大推力火箭的研发中受到高度关注^[97].

5 BN 和 CC 的等电子型

在元素周期表中, 硼和氮分别位于碳原子的两侧, 因此, 硼氮是碳碳单元的等电子体. 这一等电子性质决定了两种体系之间结构和性质的相似性. 下面将分别对这两种体系的一维、二维和三维化合物进行结构和性质的比较.

氨硼烷及其类似物与相同碳原子数的链状烷烃为等电子体(如表 3)^[98-101]. 以胺硼烷为例, 可以被看做氮和硼的氢化物. 由于硼、氮和氢不同的电负性,

硼上的氢显碱性, 氮上的氢有一定的酸性. 而具有相同电子数的乙烷中, 六个氢原子的电正性则是相同的, 因此, 两者性质上存在着差异. 乙烷中的碳碳键为非极性共价键(C-C), 而氨硼烷中硼氮键为极性配位键($N \rightarrow B$). 在常温下, 氨硼烷为固体, 而乙烷则为气体, 两者熔点相差近 300 °C. 这是因为在氨硼烷分子内存在重要的分子间双氢键 $N-H^{\delta+} \cdots \delta^- H-B$ 的缘故.

表 3 一维硼氮团簇及其类似物与对应的直链烷烃

Table 3 Comparison of 1D boron/nitrogen clusters (B/N alkane analogues) and unbranched alkanes

CH_4	NH_4^+, BH_4^-
CH_3CH_3	NH_3BH_3
$CH_3CH_2CH_3$	$[NH_3BH_2NH_3]^+, [BH_3NH_2BH_3]^-$
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$NH_3BH_2NH_2BH_3$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	$[BH_3NH_2BH_2NH_2BH_3]^-$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$NH_3BH_2NH_2BH_2NH_2BH_3$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	$[BH_3NH_2BH_2NH_2BH_2NH_2BH_3]^-$
.....	

氨硼烷的储氢密度高, 是一类潜在的固体储氢材料, 与其他储氢材料相比, 有以下优点: 含氢量高, 热稳定性适中、释氢温度低等. 另外, 氨硼烷以及胺硼烷在有机合成中也有非常重要的作用, 周其林团队对胺硼烷 B-H 键的插入反应进行了系统的研究, 实现了过渡金属催化的碳-硼键的不对称构建^[102,103]. 另外, 氨硼烷是一类重要的还原剂, 被广泛应用于不饱和键的还原中^[104].

氨硼烷在醚类溶剂中热解可以得到二维的六元环硼氮烃类化合物-硼吡嗪. 硼吡嗪分子中存在共轭 π 键, 硼原子和氮原子相间排列构成了硼氮六元环. 由于它具有平面性, 并且在物理性质上与苯非常相似, 因此被称为“无机苯”, 结构如图 10 所示. 但由于硼和氮的电负性不同, 因此二者在化学性质上有很多差异. 例如: 硼吡嗪能够发生一些极性加成反应, 且亲电基团进攻氮, 亲核基团进攻硼; 容易与水、甲醇、卤化物形成 1:3 加合物; 水解生成硼酸和氨. 而苯中的六个氢电正性相同, 更容易发生取代反应.

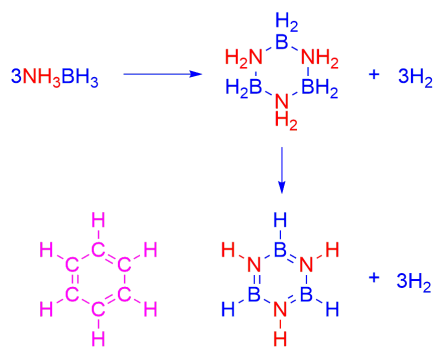


图 10 由氨硼烷制备硼吡嗪（无机苯）

Figure 10 Synthesis of borazine with ammonia borane

三维的氮化硼则是碳单质的等电子体，是一类重要的无机材料。在第二部分内容中，我们已经提到碳单质主要有以下几种存在形式：金刚石、石墨、石墨烯、石墨炔和富勒烯等。氮化硼的存在形式主要有以下四种：六方氮化硼(HBN)、立方氮化硼(CBN)、纤锌矿氮化硼(WBN)和菱方氮化硼(RBN)。六方氮化硼晶体和菱方氮化硼晶体的原子排列方式和石墨的原子排列方式相似，均为 sp^2 杂化的层状结构，其中 B、N 原子交替排列形成平面六元环，层与层之间的作用力为范德华力。立方氮化硼和纤锌矿氮化硼是 sp^3 杂化的三维体结构，它们的排列方式与立方金刚石和六方金刚石相似。

氮化硼在基础科学研究领域与工业应用方面都具有重要的意义。其中，立方氮化硼的硬度仅次于金刚石，且具有不同于金刚石的优点，如化学稳定性好，抗氧化温度高等，常被用来制作钻头、磨具和切割工具。而常见的六方氮化硼则是白色晶体，质软，可作为润滑剂，导热性能好，同时是性能良好的绝缘体。

另外，硼氮原子也可以取代碳原子嵌插在有机化合物分子内。最近，德国德累斯顿工业大学冯新亮课题组与中国科学院物理研究所高鸿钧课题组以及香港大学刘俊治课题组合作，利用硼氮和碳碳的等电子性关系，设计并合成了两个 U 形的分子前体(图 11, **M1** 和 **M2**)，其中 NBN 结构单元可以预装在 **M1** 和 **M2** 的锯齿边缘，成功地合成了氮硼氮(NBN)掺杂锯齿型边缘石墨烯纳米带。NBN 基团的引入可以有效地调控石墨烯纳米带的带隙，从而使其电子结构与相应原始全碳基的石墨烯纳米带有着显著的不同 [105]。

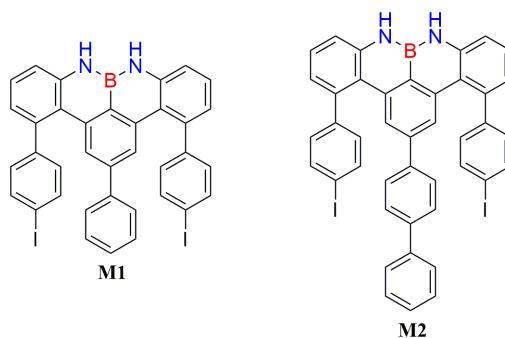


图 11 U 形 NBN 分子单体

Figure 11 U-shaped NBN monomers

6 硼氧化合物和碳氧化合物

硼和碳都可以与氧结合形成硼氧化合物和碳氧化合物。表 4 列出了碳、硼有关化学键的键能。从表中可知，碳碳、碳氢和碳氧键的键能相差不大，而硼氧键的键能则远远大于硼硼键和硼氢键的键能。所以，硼是显著的亲氧元素，在自然界中主要以含氧化合物的形式存在，主要包括硼的氧化物、硼酸和硼酸盐，其碱金属及碱土金属硼酸盐三硼酸锂(LBO)和偏硼酸钡(BBO)是著名的非线性光学晶体。

表 4 碳、硼有关化学键的键能

Table 4 The bond energies (kcal/mol) of B/C related chemical bonds

C-C	346	B-B	293
C-H	411	B-H	389
C-O	358	B-O	561

硼的最重要的氧化物为 B_2O_3 ，性质与碳的氧化物 CO 和 CO_2 完全不同，其在常温下为固体，有晶态和玻璃态两种类型。 B_2O_3 与水作用，可以生成相应的正硼酸 H_3BO_3 和偏硼酸 HBO_2 。与碳酸不稳定、易分解的性质不同，正硼酸是白色片状晶体，为层状结构，层间为微弱的范德华力，是一元弱酸。硼酸的酸性是由于它是缺电子分子，可以接受来自水分子中的 OH^- 上的孤对电子，从而释放出氢离子。此时，硼原子从 sp^2 杂化转换为 sp^3 杂化(图 12)。

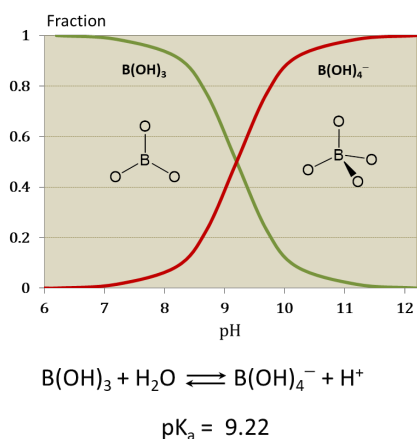


图 12 硼酸在不同 pH 值时的存在状态

Figure 12 The state of boronic acid at different pH values

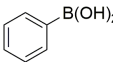
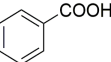
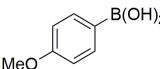
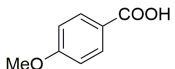
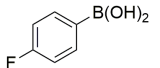
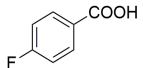
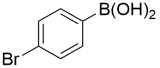
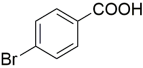
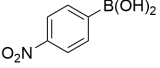
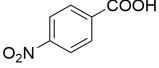
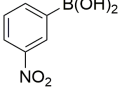
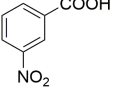
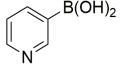
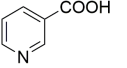
硼氧化合物的另外一种存在形式为硼酸盐，硼酸盐的结构相对复杂，但其基本结构单元都是平面三角形的 BO_3 和四面体的 BO_4 。这些 BO_3 和 BO_4 基团可通过共用顶角氧原子形成刚性的硼氧聚阴离子基团，这也是硼酸盐种类繁多、结构复杂多样的原因。硼酸盐有广泛的用途，可用于制造硼硅玻璃、陶瓷釉彩、透明搪瓷、去污剂、软水剂、防火材料、防腐剂和助熔剂等。

硼和碳的另一种重要的含氧化合物为有机硼酸和羧酸，两者均是有机化合物的重要组成部分，都是弱酸，羧酸的酸性强于有机硼酸。羧酸的酸性来源于解离出的质子(H^+)，而有机硼酸的酸性则是因为硼的缺电子性可以接受来自水分子中的 OH^- 上的孤对电子，从而释放出 H^+ 。电子效应均会对两者的酸性产生影响，且吸电子基团会使两者的酸性增强，给电子基团会使两者的酸性减弱。吸电子基团使羧酸的酸性增强，是因为吸电子诱导效应使电子向氧原子偏移，使 H^+ 更容易解离而增强酸性。而有机硼酸在吸电子基团作用下酸性增强，是因为吸电子效应使得硼上的电荷密度减小，更容易接受来自水分子的 OH^- 上的孤对电子，从而释放出 H^+ 。除电子效应外，空间位阻也会对羧酸和有机硼酸的酸性产生影响。对于羧酸，利于 H^+ 解离的空间结构使羧酸酸性增强，不利于 H^+ 解离的空间结构使酸性减弱。例如，空间位阻通过影响羧酸分子内氢键的形成，进而影响羧酸的酸性。对于有机硼酸，增加硼的亲电性的空间位阻使得酸性增强，减弱硼的亲电性的空间位阻使得

酸性减弱。表 5 列出了不同羧酸及有机硼酸在水中的 pK_a 。

表 5 不同羧酸及有机硼酸在水中的 pK_a

Table 5 The pK_a of carboxylic acids and organic boronic acids in water

RB(OH)_2	pK_a	RCOOH	pK_a
$\text{CH}_3\text{B(OH)}_2$	10.4	CH_3COOH	3.77
	8.9		4.20
	9.3		4.47
	9.1		4.14
	8.6		3.97
	7.1		3.42
	6.9		3.49
	4.0		2.03

7 总结与展望

由于硼和碳是周期表中的左右邻居以及 $2p$ -区元素的电子结构的特殊性^[106]，它们在诸多团簇及化合物的结构和性质方面存在相似性。通过以上五个方面的对比，我们简要概括了硼碳及其化合物的相似性和差异。首先，我们介绍了两者之间的成键特性，并重点对硼原子的缺电子特性进行了介绍，由于硼是缺电子原子，硼硼之间除了可以形成单键、双键和三键外，还可以形成多中心键，这也是两者组成的团簇及化合物之间性质差异的根源。其次，我们对两者单质的同素异形体进行了总结，发现两者都可以形成层状、管状和笼状的团簇，如表 6。特别是， B_{36} ^[23] 和 B_{35} ^[24] 硼墨烯和 B_{40} ^[31] 硼球烯的发现，为硼碳团簇的类似性提供了典型的例证。然而，对于多数硼碳团簇特别是硼团簇的研究，目前仍然处于理论计算阶段，如何通过实验手段简单高效地合成这类化合物是化学家们面临的重要挑战。

表 6 硼和碳不同形貌比较

Table 6 Comparison of boron and carbon morphology

	硼	碳
块体材料	α/β -菱形、 α -四面体形, 无定形	金刚石, 石墨, 无定形
笼状	B_{40} , B_{39}^- , B_{28}	C_{60} , C_{70} , ...
平面	B_n^- ($n=3-30, 35-38$), CoB_{18}^- , RhB_{18}^- , 硼石墨烯	石墨烯、掺杂石墨烯
管状	CoB_{16}^- , MnB_{16}^- , RhB_{18}^- , TaB_{20}^-	碳纳米管

我们对硼烷和有机烷烃进行了比较, 发现二者之间在结构与性质上既有类似性又存在着较大的差异; 硼烷分子中由于多中心键的存在, 使得硼烷分子的结构比较复杂。另外, 我们对碳掺杂的硼烷团簇与芳烃进行了比较, 发现两者之间有很多相似之处, 例如二者均可以发生亲电取代反应及过渡金属催化的官能团化。如何高效高选择性地实现两者的官能团化是化学家们面临的重要挑战。另外, 与小分子硼烷相比, 多面体硼烷的价格昂贵, 且有些多面体硼烷仍然没有商品化。因此, 优化多面体硼烷的合成条件, 进而降低商品价格是科学家们急需解决的另一个重要科学问题。之后, 我们对一维、二维和三维的 BN 与 CC 等电子化合物进行了对比, 发现两者虽然结构类似, 但是性质差别很大。例如, 硼氮链状化合物由于性质活泼, 合成难度较大, 目前文献报道的可以合成的最长的硼氮链为七元的 $[BH_3NH_2BH_2NH_2BH_2NH_2BH_3]^-$ ^[107]。最后, 我们简单介绍了硼氧化合物和碳氧化合物, 并重点对硼酸盐结构多样性的来源进行了介绍。

与丰富的碳化学相比, 硼化学的发展相对较晚且缓慢。通过与碳对比有助于我们更加了解硼化学, 从而借助碳化学有关知识推测可能存在的硼化合物, 进而通过化学方法来合成。例如, 王来生课题组和李隽课题组等通过实验方法与理论计算, 发现了一系

列中小尺寸的硼原子团簇, 揭示了其结构、成键变化的规律。碳硼烷与有机芳烃有相似的反应活性, 而在有机化学中过渡金属催化的 C-H 选择性官能团化已经研究的比较成熟, 碳硼烷的选择性官能团化也取得了一些进展, 借助于丰富的有机化学知识, 能够帮助硼化学家设计各种 B-H 键选择性官能团化的方法, 进而扩展硼化合物的种类。根据 BN 与 CC 的等电子性, 可以帮助设计合成不同结构的氮硼烷化合物。

碳化学内容丰富多彩, 硼化学的研究方兴未艾, 在理论与应用方面均具有很大的发展空间。最近研究发现了金属苯的金属硼类似物^[108], 甚至 Möbius 芳香金属硼团簇^[109]。观察到了几例具有金属硼三重键的团簇^[110-113], 其中包括新近发现的最简单的金属硼炔分子($Bi \equiv BH^-$)^[114]。特别有趣的是, 理论研究发现碳可以与金属形成四重键^[115], 最近的研究表明, 硼也可以与金属形成四重键^[116,117], 表明主族元素与过渡金属可以形成新型的多重化学键。特别重要的是, 2p-元素由于量子初轨效应 (quantum primogenic effect)^[118,119]而具有的奇特物理化学性质, 使得硼团簇和硼化合物组成的金属和稀土材料可能具备特殊的功能^[120-122]。通过实验与理论结合, 有望发展出新的硼团簇、化合物和新材料。

参考文献

1. Li WL, Hu HS, Zhao YF, Chen X, Chen TT, Jian T, Wang LS, Li J. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 98–107 (in Chinese) [李婉璐, 胡憾石, 赵亚帆, 陈欣, 陈藤藤, 简添, 王来生, 李隽. 中国科学: 化学, 2018, 48: 98–107]
2. Zhai HJ, Wang LS, Alexandrova AN, Boldyrev AI. *J Chem Phys*, 2002, 117: 7917–7924
3. Alexandrova AN, Boldyrev AI, Zhai HJ, Wang LS, Steiner E, Fowler PW. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 1359–1369
4. Zhai HJ, Kiran B, Li J, Wang LS. *Nat Mater*, 2003, 2: 827–833

-
5. Zhai HJ, Alexandrova AN, Birch KA, Boldyrev AI, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 6004–6008
 6. Alexandrova AN, Boldyrev AI, Zhai HJ, Wang LS. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 2811–2866
 7. Oger E, Crawford NR, Kelting R, Weis P, Kappes MM, Ahlrichs R. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8503–8506
 8. Sergeeva AP, Popov, IA, Piazza, ZA, Li, WL, Romanescu C, Wang LS, Boldyrev AI. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1349–1358
 9. Wang L S. *Int Rev Phys Chem*, 2016, 35: 69–142
 10. Jian T, Chen XN, Li SD, Boldyrev AI, Li J, Wang LS. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3550–3591
 11. Boldyrev AI, Wang LS. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 11589–11605
 12. Lipscomb WN. *Science*, 1977, 196: 1047–1055
 13. Ogitsu T, Schwegler E, Galli, G. *Chem Rev*, 2013, 113: 3425–3449
 14. Kroto H W, Heath, J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, 318: 162–163
 15. Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos F, Huffman D R. *Nature*, 1990, 347: 354–358
 16. Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
 17. Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666–669.
 18. Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
 19. Tang AC, Li QS, Liu CW, Li J. *Chem Phys Lett*, 1993, 201: 465–469
 20. Boustani I. *Surf Sci*, 1997, 370: 355–363
 21. Tang H, Ismail-Beigi A. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 115501
 22. Yang X, Ding Y, Ni J. *Phys Rev B*, 2008, 77: 041402
 23. Piazza ZA, Hu HS, Li WL, Zhao YF, Li J, Wang LS. *Nat Commun*, 2014, 5: 3113
 24. Li WL, Chen Q, Tian WJ, Bai H, Zhao YF, Hu HS, Li J, Zhai HJ, Li SD, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12257–12260
 25. Johnson D. IEEE Spectrum, January 28, 2014. <https://spectrum.ieee.org/borophene-might-be-joining-graphene-in-the-2d-material-club>
 26. Mannix AJ, Zhou XF, Kiraly B, Wood JD, Alducin D, Myers BD, Liu X, Fisher BL, Santiago U, Guest JR, Yacaman MJ, Ponce A, Oganov AR, Hersam MC, Guisinger NP. *Science*, 2015, 350: 1513–1516
 27. Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K. *Nat Chem*, 2016, 8: 563–568
 28. Nishino H, Fujita T, Cuong NT, Tominaka S, Miyauchi M, Iimura S, Hirata A, Umezawa N, Okada S, Nishibori E, Fujino A, Fujimori T, Ito SI, Nakamura J, Hosono H, Kondo T. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 13761–13769
 29. Tominaka S, Ishibiki R, Fujino A, Kawakami K, Ohara K, Masuda T, Matsuda I, Hosono H, Kondo T. *Chem*. 2020, 6, 406–418
 30. Kawamura S, Yamaguchi A, Miyazaki K, Ito SI, Watanabe N, Hamada I, Kondo T, Miyauchi M. *Small*, 2024, 2310239–2310245
 31. 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. *Nature Chem*, 2014, 6: 727–731
 32. Karmodak N, Jemmis, E D. *Chem Asian J*, 2016, 11: 3350–3354
 33. He R X, Zeng X C. *Chem Commun*, 2015, 51: 3185–3188
 34. Romanescu C, Sergeeva AP, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8646–8653
 35. Galeev TR, Romanescu C, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *J Chem Phys*, 2011, 135: 104301–104301
 36. Li WL, Romanescu C, Galeev TR, Wang LS, Boldyrev AI. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 10391–10397
 37. Romanescu C, Galeev TR, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9334–9337
 38. Li WL, Romanescu C, Jian T, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13228–13231
 39. Galeev TR, Romanescu C, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2101–2105
 40. Romanescu C, Galeev TR, Sergeeva AP, Li WL, Wang LS, Boldyrev AI. *J Organomet Chem*, 2012, 721–722: 148–154
 41. Romanescu C, Galeev TR, Li WL, Boldyrev AI, Wang LS. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 350–358
 42. Chen TT, Li WL, Bai H, Chen WJ, Dong XR, Li J, Wang LS. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 5317–5324
 43. Li WL, Jian J, Chen X, Chen TT, Lopez GV, Li J, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7358–7363
 44. Jian T, Li WL, Chen X, Chen TT, Lopez GV, Li J, Wang LS. *Chem Sci*, 2016, 7: 7020–7027.
 45. Li WL, Chen X, Jian T, Chen T T, Li J, Wang L S. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0071
 46. Zhang H, Li Y, Hou J, Tu K., Chen Z. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5644–5651
 47. Chen TT, Li WL, Jian T, Chen X, Li J, Wang LS. *Angew Chem Int Ed* 2017, 56: 6916–6920
 48. Li WL, Chen TT, Chen WJ, Li J, Wang LS. *Nature Commun*, 2021, 12, 6467
 49. Li WL, Chen TT, Xing DH, Chen X, Li J, Wang LS. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: E6972–E6977
 50. Chen TT, Li WL, Li J, Wang LS. *Chem Sci*, 2019, 10, 2534–2542

51. Li WL, Chen TT, Jiang ZY, Wang LS, Li J. *Chin J Struct Chem*, 2020, 39: 1009–1018
52. Chen TT, Li WL, Chen WJ, Li J, Wang LS. *Chem Commun*, 2019, 55: 7864–7867
53. Chen TT, Li WL, Chen WJ, Yu XH, Dong XR, Li J, Wang LS. *Nat Commun*, 2020, 11: 2766
54. Duff AW, Jonas K, Goddard R, Kraus HJ, Krueger C. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 5479–5480
55. Schier A, Wallis JM, Müller G, Schmidbaur H. *Angew Chem Int Ed*, 1986, 25: 757–759
56. Kriek S, Görls H, Yu L, Reiher M, Westerhausen M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2977–2985
57. Diaconescu PL, Arnold PL, Baker TA, Mindiola DJ, Cummins CC. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6108–6109
58. Diaconescu PL, Cummins CC. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7660–7661
59. Gardner BM, Tuna F, McInnes EJJ, McMaster J, Lewis W, Blake AJ, Liddle ST. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7068–7072
60. Paskevicius M, Hansen BRS, Jørgensen M, Richter B, Jensen TR. *Nature Chem*, 2017, 8: 15136–15141
61. Gradišek A, Krnel M, Paskevicius M, Hansen BRS, Jensen TR, Dolinšek J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 17073–17079
62. Housecroft CE, Snaith R, Wade K. *Inorg Nucl Chem Letters*, 1979, 15: 343–347
63. Ready AD, Nelson YA, Pomares DFT, Spokoyny AM. *Acc Chem Res*, 2024, 57: 1310–1324
64. Wang L, Jiang Y, Duttwyler S, Lin F, Zhang Y. *Coord Chem Rev*, 2024, 516: 215974
65. Guo W, Guo C, Ma YN, Chen X. *Inorg Chem*, 2022, 61: 5326–5334
66. Lu W, Wu Y, Ma YN, Chen F, Chen X. *Inorg Chem*, 2023, 62: 885–892
67. Zhu L, Jiang QB, Yan H. *Chin J Inorg Chem*, 2014, 30: 2246–2252 [朱琳, 蒋其柏, 燕红. 无机化学学报, 2014, 30: 2246–2252]
68. Wang Y, Gao Y, Guo W, Zhao Q, Ma YN, Chen X. *Org Chem Front*, 2022, 9: 4975–4980
69. Zhang X, Tang X, Yang J, Li Y, Yan H, Bregadze, VI. *Organometallics*, 2013, 32: 2014–2018
70. Shi H, Herron AN, Shao Y, Shao Q, Yu JQ. *Nature*, 2018, 558: 581–585
71. Ma YN, Li SX, Yang SD. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1480–1492
72. Qiu Z, Xie Z. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 3164–3180
73. Quan, Y.; Xie Z. *Chem Soc Rev*, 2019, 48, 3660–3673
74. Qiu Z.; Xie Z. *Acc Chem Res* 2021, 54, 4065–4079
75. Zhang J, Xie Z. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 312–319 [张洁, 谢作伟. 中国科学: 化学, 2023, 53: 312–319]
76. Ren HY, Zhang P, Xu JK, Ma WL, Tu DS, Lu CS, Yan H. *J Am Chem Soc* 2023, 145: 7638–7647
77. Sun FX, Tan SM, Cao HJ, Lu CS, Tu DS, Poater J, Solà M, Yan H. *J Am Chem Soc* 2023, 145: 3577–3587
78. Xu SW, Zhang HJ, Xu JK, Suo WQ, Lu CS, Tu DS, Guo XW, Poater J, Solà M, Yan H. *J Am Chem Soc* 2024, 146: 7791–7802
79. Cui P F, Liu X R, Jin GX. *J Am Chem Soc* 2023, 145: 19440–19457
80. Liu XR, Cui PF, Guo ST, Lin YJ, Jin GX. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145: 8569–8575
81. Chen F, Guo W, Ma YN, Chen X. *Chem Commun*, 2024, 60, 614–617
82. Ma YN, Gao Y, Ma YB, Wang Y, Ren HZ, Chen X. *J Am Chem Soc* 2022, 144: 8371–8378
83. Ma YN, Ren HZ, Wu YX, Li N, Chen FJ, Chen X. *J Am Chem Soc* 2023, 145: 7331–7342
84. Zhang Y, Sun Y, Lin F, Liu J, Duttwyler S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15609–15614
85. Hamdaoui M, Liu F, Cornaton Y, Lu X, Shi X, Zhan H, Liu J, Spingler B, Djukic JP, Duttwyler S. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18359–18374
86. Lin F, Yu J-L, Shen Y, Zhang S-Q, Spingler B, Liu J, Hong X, Duttwyler S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13798–13807
87. Shen Y, Zhang K, Liang X, Dontha R, Duttwyler S. *Chem Sci*, 2019, 10: 4177–4184
88. Brown HC. *Acc Chem Res*, 1969, 2: 65–72
89. Zhao Q, Dewhurst RD, Braunschweig H, Chen X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3268–3278
90. Chen X, Bao X, Billet B, Shore SG, Zhao JC. *Chem Eur J*, 2012, 18: 11994–11999
91. Chen X, Zhao J, Shore SG. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10658–10659
92. Chen XM, Ma N, Zhang QF, Wang J, Feng X, Wei C, Wang LS, Zhang J, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6718–6726
93. Chen XM, Ma N, Liu XR, Wei C, Cui CC, Cao BL, Guo Y, Wang LS, Gu Q, Chen X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 2720–2724
94. Jing Y, Wang XH, Han H, Liu XR, Yu XC, Chen XM, Wei DH, Wang LS, Chen XN. *Sci China Chem*, 2024, 67: 876–881
95. Chen X, Bao X, Zhao JC, Shore SG. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14172–14175
96. Li H, Ma N, Meng W, Gallucci J, Qiu Y, Li S, Zhao Q, Zhang J, Zhao JC, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12406–12414
97. Möller K, Sheppard D, Ravnsbæk D, Buckley C, Akiba E, Li H-W, Jensen T R. *Energies*, 2017, 10: 1645
98. Chen X, Zhao J-C, Shore S G. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2666–2675
99. Chen X, Bao X, Zhao J-C, Shore S G. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14172–14175

100. Li H, Ma N, Meng W, Gallucci J, Qiu Y, Li S, Zhao Q, Zhang J, Zhao JC, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12406–12414
101. Chen XM, Liu SC, Xu CQ, Jing Y, Wei D, Li J, Chen X. *Chem Commun*, 2019, 55: 12239–12242
102. Yang JM, Li ZQ, Li ML, He Q, Zhu SF, Zhou QL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3784–3789
103. Pang Y, He Q, Li ZQ, Yang JM, Yu JH, Zhu SF, Zhou QL. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10663–10668
104. Zhou Q, Meng W, Yang J, Du H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12111–12115
105. Fu Y, Yang H, Cao Y, Huang L, Berger R, Liu J, Lu H, Cheng Z, Du S, Gao HJ, Feng X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8873–8879
106. Wang ZL, Hu HS, von Szentpály L, Stoll H, Fritzsche S, Pyykkö P, Schwarz WHE, Li J. *Chem Eur J*, 2020, 26: 15558–15564
107. Ewing, WC, Marchione A, Himmelberger DW, Carroll PJ, Sneddon LG. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17093–17099
108. Cheung LF, Czekner J, Kocheril, GS, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17854–17860
109. Cheung LF, Kocheril GS, Czekner J, Wang LS. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3356–3360
110. Jian T, Cheung LF, Chen TT, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9551–9555
111. Chen TT, Cheung LF, Chen WJ, Cavanagh J, Wang LS. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15260–15265
112. Chen TT, Cheung LF, Wang LS. *Annu Rev Phys Chem*, 2022, 73: 233–253
113. Chen Q, Chen WJ, Wu XY, Chen TT, Yuan RN, Lu HG, Yuan DF, Li SD, Wang LS. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26: 5356–5367
114. Gao HW, Hui J, Wang LS. *Chem Commun*, 2023, 59: 12431–12434
115. Hu HS, Qiu YH, Xiong XG, Schwarz WHE, Li J. *Chem Sci*, 2012, 3: 2786–2796
116. Chi C, Wang JQ, Hu HS, Zhang YY, Li WL, Meng L, Luo M, Zhou M, Li J. *Nat Commun*, 2019, 10: 4713
117. Cheung LF, Chen TT, Kocheril GS, Chen WJ, Czekner J, Wang LS. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 659–663
118. Tang Y, Zhao S, Long B, Liu JC, Li J, *J Phys Chem C*, 2016, 120: 17514–17526.
119. Wang ZL, Hu HS, Szentpály LV, Stoll H, Fritzsche S, Pyykkö P, Schwarz WHE, Li J, *Chem Eur J*, 2020, 26: 15558–15564.
120. Wang, Z.L.; Chen, T.T.; Chen, W.J.; Li, W.L.; Zhao, J.; Jiang, X.L.; Li, J.; Wang, L.S.; Hu, H.S. *Chem. Sci.* 2022, 13: 10082–10094.
121. Dong XR, Zhang JX, Chen TT, Xu CQ, Li J, *Inorg Chem*, 2024, 63: 6276–6284.
122. Wang H, Ding P, Xia GJ, Zhao X, E W, Yu M, Ma Z, Wang YG, Wang LS, Li J, Yang X, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 136: e202406535.

Recent progress on the investigations of boron clusters and boron-based materials (II): The analogy between boron and carbon chemistry

Yan-Na Ma^{1,+}, Wan-Lu Li^{2,+}, Teng-Teng Chen³, Xuenian Chen^{1,4*}, Jun Li^{2,5*}, Lai-Sheng Wang^{6*}

1 College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China

2 Theoretical Chemistry Center, Department of Chemistry and Engineering Research Center of Advanced Rare-Earth Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3 Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China

4 School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Key Laboratory of Boron Chemistry and Advanced Materials, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007, China

5 Fundamental Science Center of Rare Earths, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China.

6 Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island 02912, USA

*Corresponding author (email: lai-sheng_wang@brown.edu; junli@tsinghua.edu.cn; xnchen@htu.edu.cn)

Abstract: There are many similarities between the fifth element, boron, and its neighbor, carbon. While carbon chemistry forms the foundation for organic chemistry and has been extensively studied, much less attention has been paid to boron chemistry. Boron is electron-deficient, which results in diverse bonding patterns and interesting

structures for boron compounds. In this review, we discuss the similarities and differences between boron and carbon and their compounds in five aspects: B/C allotropes and their clusters, boron and aromatic inverse-sandwich compounds, boranes and hydrocarbons, BN and CC isoelectronic species, boron oxides and carbon oxides.

Keywords: boron, carbon, electron deficiency, multi-center bond, cluster

