

• 研究论文 •

## C<sub>30</sub> 卡宾三叶结分子结构与稳定性的理论研究

邓文叶 邱文元\*

(兰州大学化学化工学院 功能有机分子化学国家重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 三叶结分子是最简单的非平凡纽结分子, C<sub>30</sub> 卡宾三叶结分子是由一条闭合的(C≡C)<sub>15</sub> sp 杂化碳链组成的, 是具有 D<sub>3</sub> 对称性的拓扑手性分子. 本文用密度泛函方法[DFT/RB3LYP/6-31G(D)]对分子结构和光谱性质进行了研究, 在优化构型的基础上通过自然键轨道(NBO)方法和轨道能级研究了它的共轭性、成键情况和稳定性, 并与平面型 C<sub>30</sub> 卡宾环分子进行了比较. 计算结果表明三叶结分子的三叶弧上形成了非平面的 C≡C 共轭和扭曲的内螺旋结构, 交叉处具有弱成键作用, 且分子轨道也发生了扭曲; 三叶结分子比卡宾环的共轭性和 Jahn-Teller 效应都明显小, 而总能量高. 因此, 分子打结是一个能量升高的过程.

**关键词** C<sub>30</sub> 卡宾三叶结; C<sub>30</sub> 卡宾环; 振动光谱; 自然键轨道(NBO); 轨道能级

## Theoretical Studies on the Structure and Stability of C<sub>30</sub> Carbyne Trefoil Knot

DENG, Wen-Ye QIU, Wen-Yuan\*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** The trefoil is known as the simplest nontrivial molecular knot. The C<sub>30</sub> carbyne trefoil knot studied is intertwined by the sp hybridized (C≡C)<sub>15</sub> chain, which is topologically chiral and belongs to D<sub>3</sub> point-group of symmetry. Density functional theory (DFT) calculations have been carried on the molecular knot at the RB3LYP/6-31G(D) levels. Based on the optimized geometry, the vibrational spectra, natural bond orbital (NBO) and orbital energy level analysis for C<sub>30</sub> carbyne trefoil knot have been calculated at the same level, and compared with the cyclo-C<sub>30</sub> carbyne molecule. The results show that the electronic structure possesses three primary attributes: C≡C nonplanar conjugated structure, inherently helical structure and highly strained crossing bonds, and the molecular orbitals are also twisted. Furthermore, the tied trefoil knot has less conjugation property and Jahn-Teller effect but higher total energy than the cyclo-C<sub>30</sub> carbyne, that is, the process of “tied” could increase the energy of molecules.

**Keywords** C<sub>30</sub> carbyne trefoil knot; cyclo-C<sub>30</sub> carbyne; vibrational spectrum; natural bond orbital (NBO); orbital energy level

卡宾<sup>[1]</sup>是除金刚石和石墨以外碳的另一种同素异形体, 与前两者不同, 金刚石和石墨是由 sp<sup>3</sup> 和 sp<sup>2</sup> 杂化的碳原子共同组成的, 而卡宾是一种仅由 sp 杂化碳组成的叁单键交替的链状分子. 卡宾类纽结分子<sup>[2]</sup>是富勒烯类分子的拓扑异构体, 它具有非常独特和简单的几何结

构模型. Dobrowolski 等<sup>[3,4]</sup>曾构筑了一系列理想的卡宾类纽结分子, 但并未对这类分子的结构进行详细的解析.

三叶结和圆环是一对拓扑立体异构体<sup>[5]</sup>, 两者同胚则不同痕, 在拓扑学的观点上存在明显的差异. 本文采

\* E-mail: wyqiu@lzu.edu.cn

Received August 4, 2006; revised September 4, 2006; accepted October 23, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20173023, 90203012)和高等学校博士点基金(No. 20020730006)资助项目.

用 DFT 方法对  $C_{30}$  卡宾环分子(图 1a)和  $C_{30}$  三叶结分子(图 1b)进行了计算,旨在从分子轨道理论的角度去分析这两种分子的几何结构、对称性、振动光谱和轨道能级,试图揭示这对拓扑立体异构体的异同,以丰富和发展分子结构的组结理论<sup>[6]</sup>,而理解分子的打结机理则是我们面临的挑战.

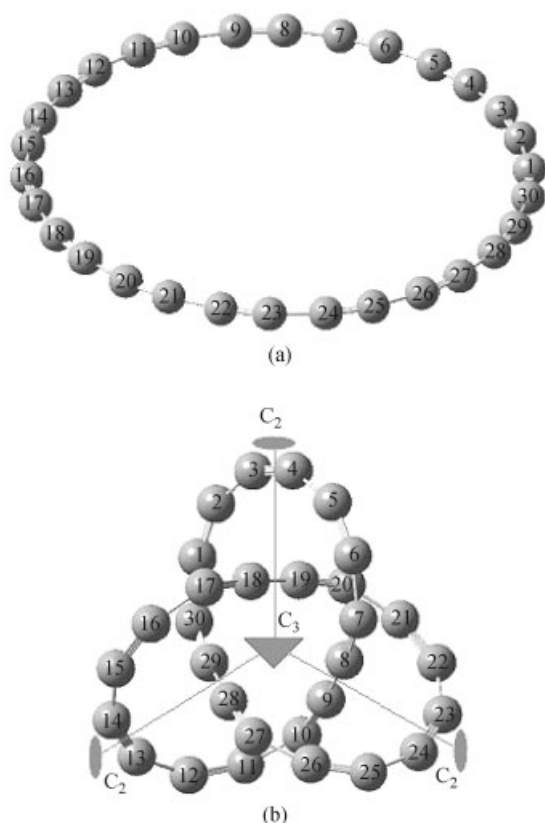


图 1  $C_{30}$  卡宾环分子(a)和  $C_{30}$  三叶结(b)的分子结构

Figure 1 Molecular structures of the cyclo- $C_{30}$  carbyne (a) and the  $C_{30}$  carbyne trefoil knot (b)

## 1 计算方法

计算是用 Gaussian 98 程序<sup>[7]</sup>完成的,采用了量子化学 DFT/RB3LYP/6-31G(D)方法.为了讨论问题的方便,我们对三叶结和平面型卡宾环分子进行了结构优化,并对频率、自然键轨道(NBO)和轨道能级进行了计算分析.

## 2 结果和讨论

### 2.1 $C_{30}$ 三叶结分子的电子结构

为了讨论问题的方便,本文优化了  $C_{30}$  卡宾环和  $C_{30}$  三叶结的分子结构.优化结果表明:  $C_{30}$  卡宾环分子具有  $D_{15h}$  对称性,是一个平面刚性结构(图 1a),交替的 C—C 和 C≡C 键长分别为 0.1323 和 0.1250 nm;  $C_{30}$  三叶结分子具  $D_3$  对称性<sup>[8]</sup>(图 1b),C—C 和 C≡C 键长呈对称分布

且交替变化: C—C 键长在 0.1388~0.1389 nm 之间(标准为 0.154 nm),C≡C 键长在 0.1257~0.1258 nm 之间(标准为 0.120 nm).

表 1 列出了三叶结分子一条弧 [C(29)—C(30)—C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7)—C(8)] 的结构数据,其主要特征为:(1)弧上键角分布在  $100^\circ\sim 180^\circ$  之间,使得所有的碳碳键呈弯曲状;(2)二面角在  $0^\circ\sim 80^\circ$  之间,呈非平面结构;(3)每一条弧上都存在 C≡C 的非平面共轭,使得分子骨架扭曲成螺旋结构;(4)交叉处的碳碳键长 [C(8)—C(9)和 C(28)—C(29)] 为  $R_{C-C} = 0.1429$  nm,表现出弱成键作用.整体上,  $C_{30}$  三叶结分子结构在刚性的骨架上存在柔性非平面结构的特征.

我们的结果表明:三叶结分子的碳原子上的 p 轨道形成了独特的非平面共轭结构,不如平面刚性的卡宾环分子所形成的环状大  $\pi$  键的共轭性好.

### 2.2 红外、拉曼及 VCD 光谱分析

$C_{30}$  卡宾环和  $C_{30}$  三叶结整体频率计算没有虚频,分子结构处于势能面的极小点,但它们在分子光谱上表现了明显的不同.计算结果表明:  $C_{30}$  卡宾环分子振动模式简单,振动模式显示出强的 Jahn-Teller 效应,在  $2243\text{ cm}^{-1}$  附近出现“C”峰<sup>[9]</sup>;而  $C_{30}$  三叶结的分子光谱则要复杂得多,表 2 列出了其 C≡C 伸缩振动区域的振动模式和光谱数据.

从表 2 中可以看出:三叶结分子的 3 个  $A_1$ (全对称模式)振动模式具有很强的拉曼活性,无红外活性,  $\nu_1$  ( $A_1$ )对应的 C≡C 呼吸振动具有最大的拉曼活性;2 个  $A_2$ (沿  $C_2$  轴反对称模式)振动模式具有红外活性,而无拉曼活性;简并的 10 个 E(二重简并模式)振动模式既有红外活性,也有拉曼活性. C≡C 伸缩振动在  $2002\text{ cm}^{-1}$  附近,几乎没有红外吸收,有较强的拉曼活性,是卡宾碳类分子的特征峰或称“C”峰.比较而言,三叶结弧链的扭曲降低了分子的对称性,因而相对地减弱了分子内的 Jahn-Teller 效应,使其趋于稳定.此外, VCD 谱表明三叶结分子具有手性,而卡宾环分子是非手性的.

### 2.3 自然键轨道 NBO 分析

为了考察  $C_{30}$  卡宾环和  $C_{30}$  三叶结的成键、共轭及稳定性,本文对这两种分子进行了自然键轨道 NBO<sup>[10,11]</sup>的分析.

稳定化相互作用能  $E_2$  可以用来表征电子从给予体离域到受体键的趋势.表 3 中,  $C_{30}$  卡宾环供电子自然键轨道(Donor NBO)的电子到受电子自然键轨道(Acceptor NBO)的稳定化能约为  $88\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而三叶结的稳定化能则为  $50\sim 54\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .显然,  $C_{30}$  卡宾环比  $C_{30}$  三叶结的离域化程度高, C≡C 之间共轭性强,说明卡宾环

表 1 优化后 C<sub>30</sub> 卡宾三叶结分子的几何结构(一条弧链)  
Table 1 The optimized C<sub>30</sub> carbyne trefoil knot structure (one arc)

Bond length/nm		Bond angle/(°)		Dihedral angle/(°)		Atom charge/e	
C(28)—C(29)	0.1425 <sup>a</sup>	∠C(27)C(28)C(29)	171.36 <sup>a</sup>	∠C(27)C(28)C(29)C(30)	-100.37 <sup>a</sup>	C(28)	0.36 <sup>a</sup>
C(29)—C(30)	0.1258	∠C(28)C(29)C(30)	171.36	∠C(28)C(29)C(30)C(1)	7.39	C(29)	0.36
C(30)—C(1)	0.1389	∠C(29)C(30)C(1)	138.90	∠C(29)C(30)C(1)C(2)	11.52	C(30)	-0.44
C(1)—C(2)	0.1257	∠C(30)C(1)C(2)	155.02	∠C(30)C(1)C(2)C(3)	0.71	C(1)	0.21
C(2)—C(3)	0.1388	∠C(1)C(2)C(3)	142.91	∠C(1)C(2)C(3)C(4)	7.26	C(2)	-0.15
C(3)—C(4)	0.1257	∠C(2)C(3)C(4)	149.91	∠C(2)C(3)C(4)C(5)	1.32	C(3)	0.02
C(4)—C(5)	0.1388	∠C(3)C(4)C(5)	149.91	∠C(3)C(4)C(5)C(6)	7.26	C(4)	0.02
C(5)—C(6)	0.1257	∠C(4)C(5)C(6)	142.91	∠C(4)C(5)C(6)C(7)	0.71	C(5)	-0.15
C(6)—C(7)	0.1389	∠C(5)C(6)C(7)	155.02	∠C(5)C(6)C(7)C(8)	11.52	C(6)	0.21
C(7)—C(8)	0.1258	∠C(6)C(7)C(8)	138.90	∠C(6)C(7)C(8)C(9)	7.39	C(7)	-0.44
C(8)—C(9)	0.1425 <sup>a</sup>	∠C(7)C(8)C(9)	171.36	∠C(7)C(8)C(9)C(10)	-100.37 <sup>a</sup>	C(8)	0.36
		∠C(8)C(9)C(10)	171.36 <sup>a</sup>			C(9)	0.36 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> The data at the arc crossings.

表 2 C<sub>30</sub> 卡宾三叶结分子的振动光谱<sup>a</sup>  
Table 2 Theoretical vibrational spectra of the C<sub>30</sub> carbyne trefoil knot<sup>a</sup>

Model	Frequency/cm <sup>-1</sup>	IR Intensity/(km•mol <sup>-1</sup> )	Raman activity/(Å <sup>4</sup> •amu <sup>-1</sup> )	VCD rotational strength/(10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> •cm <sup>2</sup> )
$\nu_1$ (A <sub>1</sub> )	1800	0	3688	0
$\nu_2$ (E)	1845	9.1	636	69
$\nu_3$ (E)	1845	9.1	636	69
$\nu_4$ (E)	1899	31.6	77	-546
$\nu_5$ (E)	1899	31.6	77	-546
$\nu_6$ (A <sub>2</sub> )	1916	47.3	0	1510
$\nu_7$ (E)	1931	6.1	18	-47
$\nu_8$ (E)	1931	6.1	18	-47
$\nu_9$ (A <sub>1</sub> )	1966	0	12	0
$\nu_{10}$ (A <sub>2</sub> )	1974	6.3	0	647
$\nu_{11}$ (E)	1990	22.7	24	34
$\nu_{12}$ (E)	1990	22.7	24	34
$\nu_{13}$ (A <sub>1</sub> )	1997	0	45	0
$\nu_{14}$ (E)	2002	0.8	94	-72
$\nu_{15}$ (E)	2002	0.8	94	-72

<sup>a</sup> The frequencies are unscaled.

表 3 卡宾环和三叶结分子稳定化能(kJ•mol<sup>-1</sup>)<sup>a</sup>

Table 3 Stabilization energies (in kJ•mol<sup>-1</sup>) for the cyclo-carbyne and trefoil knot<sup>a</sup>

Molecule	Donor orbital	Acceptor orbital	$E_2$
Cyclo-C <sub>30</sub>	BD(C—C)	BD*(C≡C)	87.57
	BD(C≡C)	BD*(C—C)	87.86
C <sub>30</sub> trefoil	BD(C—C)	BD*(C≡C)	53.68
	BD(C≡C)	BD*(C—C)	52.34
	BD(C≡C)	BD*(C≡C)	53.05
	BD(C≡C)	BD*(C≡C)	51.25

<sup>a</sup> BD: bonding molecular orbital, BD\*: antibonding molecular orbital.

平面共轭与三叶结非平面共轭成键性质有明显的差异。值得注意的是,在三叶结中由于弧链间空间位阻作用,

交叉处 C—C 成键能力弱,稳定化能大(53.68 kJ•mol<sup>-1</sup>),有较强的供电子作用,离域化作用明显。

## 2.4 前线轨道和分子轨道能级

C<sub>30</sub> 卡宾环和 C<sub>30</sub> 三叶结的前线轨道和分子轨道能级也有差异。为了比较,我们在表 4 中列出了卡宾环和三叶结的分子总能量、 $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$ 。可以看出:虽然 C<sub>30</sub> 卡宾环的总能量比 C<sub>30</sub> 三叶结的要低 0.76493 a.u.; 而 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的能隙( $\Delta E$ )三叶结却比卡宾环分子的大(差值为 0.01066 a.u.),因此三叶结存在一定的稳定性。图 2 是分子轨道能级图,就整体分布来看两分子都存在简并轨道,且所有电子都填充在成键轨道上,分子结构趋于稳定;在前线轨道中, C<sub>30</sub> 卡宾环中的

表 4 卡宾环和三叶结分子的总能量及前线轨道能量

Table 4 Total energies and frontier orbital energies for the cyclo-carbyne and trefoil knot

Molecule	$E_{\text{Total}}/\text{Hartree}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{Hartree}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{Hartree}$	$\Delta E/\text{Hartree}$
Cyclo-C <sub>30</sub>	-1142.34353	-0.22000	-0.13548	0.08452
C <sub>30</sub> trefoil	-1141.57860	-0.21366	-0.11848	0.09518

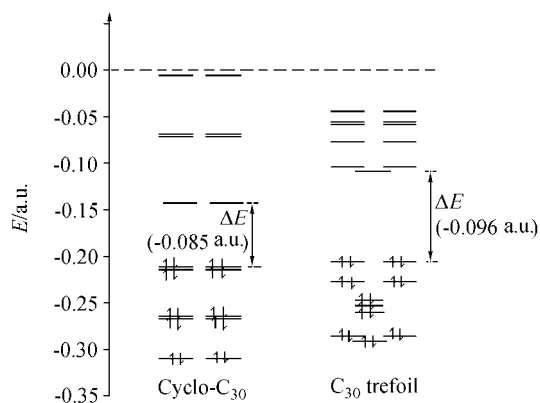


图 2 卡宾环和三叶结的分子轨道能级图

Figure 2 Orbital energy levels for the cyclo-carbyne and trefoil knot

LUMO 轨道能量比 C<sub>30</sub> 三叶结有明显的降低(降低了 0.017 a.u.), HOMO 轨道相差不大(降低 0.00634 a.u.), 显然卡宾环中的 C≡C 共轭效应比三叶结强, 因而前者前线轨道 HOMO 与 LUMO 的能量比较接近, 能隙(ΔE)较小。

C<sub>30</sub> 卡宾环分子的 HOMO 和 LUMO 轨道(图 3)所有的碳原子都在同一平面内, 形成了平面共轭结构。而 C<sub>30</sub> 三叶结的 HOMO 和 LUMO 轨道在三个交叉处发生了扭曲, 形成了扭曲的非平面共轭结构, 类似于 Möbius 带<sup>[12]</sup>的结构, 不同的是三叶结扭曲了三次。从能量上看, 分子在进行“打结”时, 即分子由平面环状的平凡纽结到扭曲的空间非平凡纽结(三叶结)需要消耗能量。

### 3 结论

分子的打结在化学和生物学中是一个有趣的现象, 本文用量子化学计算方法探讨了 C<sub>30</sub> 卡宾环和 C<sub>30</sub> 三叶结分子电子结构、成键性质以及轨道理论差异。计算结果表明: 分子打结形成非平面扭曲结构, 降低了分子的共轭性, 是一个总能量升高的过程; 三叶结分子的碳碳键不是纯粹的 C≡C 与 C—C 交替形式, 但也不是完全由累积双键(=C=C=)<sub>15</sub>组成的, C≡C 叁键之间存在一定程度的共轭作用, 弧链上和交叉处的成键性质差异较大, 碳碳键长和碳原子的电荷呈现对称性分布, 分子具有一定的稳定性。我们的结果对理解分子打结现象有一

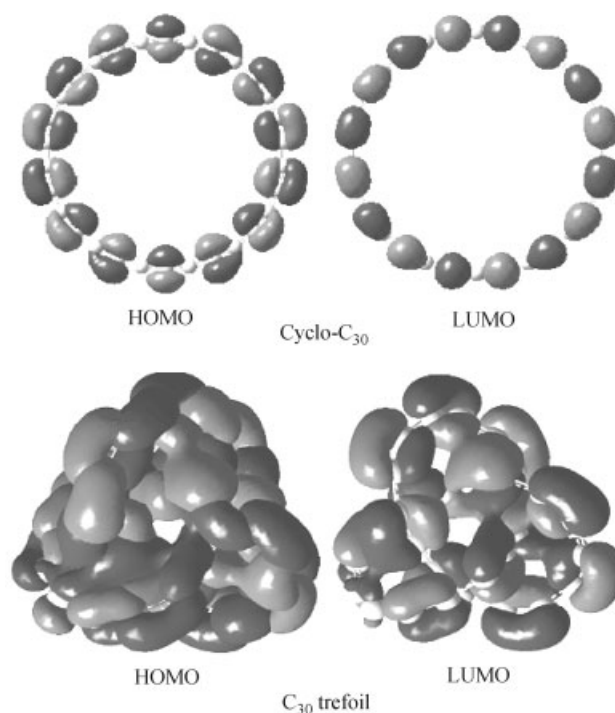


图 3 卡宾环和三叶结分子的 HOMO 与 LUMO 轨道图

Figure 3 The HOMO orbitals and LUMO orbitals for the cyclo-carbyne and trefoil knot

定的指导意义。

### References

- (a) Kudryavtsev, Y.; Evsyukov, S.; Guseva, M.; Babaev, V.; Khvostov, V. *Chem. Phys. Carbon* **1997**, 25, 1.
- (b) Kudryavtsev, Y. P.; Heimann, R. B.; Evsyukov, S. E. *J. Mater. Sci.* **1996**, 31, 5557.
- Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, 43, 861.
- Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 70, 1009.
- Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5620.
- Qiu, W.-Y.; Zhang, L.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **1990**, 10, 209 (in Chinese). (邱文元, 张丽娟, 有机化学, **1990**, 10, 209.)
- Qiu, W.-Y. In *Chemical Topology, Mathematical Chemistry Series* Vol. 6, Eds.: Bonchev, D.; Rouvray, D. H., Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2000**, p. 175.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.

- V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replegle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 8 Dobrowolski, J. C.; Mazurek, A. P. *J. Mol. Struct.* **2001**, 563~564, 309.
- 9 (a) Ravagnan, L.; Siviero, F.; Lenardi, C.; Piseri, P.; Barborini, E.; Milani, P. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 89, 285506.  
(b) Casari, C. S.; Bassi, A. L.; Ravagnan, L.; Siviero, F.; Lenardi, C.; Piseri, P.; Bongiorno, G.; Bottani, C. E.; Milani, P. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 075422.
- 10 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- 11 Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41.
- 12 Rzepa, H. S. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3697.

(A0608041 YANG, X.; DONG, H. Z.)