

富勒烯衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的结构及稳定性的理论研究

许秀芳, 尚贞锋, 李瑞芳, 赵学庄
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 用从头算 HF/3-21G 方法研究了 C_{50} 的环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 所有可能的异构体的结构与稳定性, 计算结果表明, SiH_2 基团、 PH 基团与 S 原子在 C_{50} 上环加成的优先加成位置相同, 都为 C3—C4 类键和 C4—C4 类键, 并且相应形成 [5,6]-闭环和 [5,5]-闭环结构的最稳定异构体; 决定 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 各异构体稳定性的主要因素, 因加成位置以及发生加成反应的 C—C 键的单双键类型的不同, 可能是张力、共轭效应或者二者的共同作用. 进一步比较了 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 与 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$) 的结构和稳定性等, 并总结出规律性的结论, 即加成原子的大小和加成位置 C—C 键的类型是影响形成开环或闭环结构的 C_{50} 环加成衍生物两种主要因素.

关键词 C_{50} 环加成衍生物; 结构; 稳定性

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2413-07

富勒烯特殊的物理性质^[1-3]吸引许多化学家设计、合成了一些预期具有特定功能的富勒烯衍生物, 如, 可能具有生物活性的含磷、硫的富勒烯衍生物^[4-6], 富勒烯的环加成衍生物是其中很重要的一类化合物. $C_{60}O$ ^[7-10], $C_{70}O$ ^[11,12], $C_{60}NH$ ^[13,14], $C_{60}CH_2$ ^[15,16] 和 $C_{70}CH_2$ ^[17,18] 等环加成衍生物虽然简单, 但对合成其它有机的、有机金属的和高聚的富勒烯衍生物具有重要作用. 这些物质的合成和表征促进了相应的理论计算研究的开展^[19-22]. 然而, 由于小富勒烯非常活泼而且相对不稳定, 一直以来人们对富勒烯及其衍生物的研究大多集中在 C_{60} 、 C_{70} 及高碳富勒烯上. 自从 1998 年 C_{36} 被合成出来^[23], 小富勒烯及其衍生物引起了人们的关注^[24-27]. 作为小富勒烯家族中的重要一员, C_{50} 一直被认为可能是碳原子数小于 60 的最稳定的富勒烯, 最近, $C_{50}Cl_{10}$ 的成功分离^[28]证实了这一理论预测. 我们曾对含有第二周期元素 C, N 和 O 的 C_{50} 环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$) 的结构和稳定性进行了理论研究^[29,30]. 本文通过理论计算讨论了含有第三周期元素 Si, P 和 S 的 C_{50} 环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的结构和稳定性, 并与环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$) 的结构、稳定性等进行了比较, 从而进一步揭示了小富勒烯衍生物稳定结构的规律性.

1 理论计算方法

用从头算 HF/3-21G 方法对 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的各种异构体进行了不加任何对称性限制的构型优化, 并与用 B3LYP/6-31G* 得到的结果进行了比较(见表 1), 结果表明, 用 HF/3-21G 方法研究 $C_{50}X$ 各种异构体的结构和稳定性是可靠的. 进一步用 HF/3-21G 方法对各种异构体进行了频率分析, 以确定各种稳定结构在势能面上是能量最低点. 由于基组对 NICS 值(Nucleus independent chemical shifts, 负的 NICS 值代表芳香性, 正的 NICS 值代表反芳香性)^[31]的准确度影响比较大, 而分子的几何构型对 NICS 值的准确度影响不是很大, 所以对各异构体的 NICS 计算是在 HF/3-21G 优化的构型基础上采用 HF/6-31G 方法进行的. 所有计算均用 Gaussian 03 程序^[32]完成. $C_{50}(D_{5h})$ 母体碳笼各类碳原子

收稿日期: 2008-09-10.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB932900)资助.

联系人简介: 许秀芳, 女, 博士, 副教授, 主要从事量化计算和分子动力学模拟. E-mail: xxfang@nankai.edu.cn

赵学庄, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事量化计算分子动力学模拟. E-mail: zhaoxzh@nankai.edu.cn

的杂化和张力用 POAV 程序^[33] 计算完成.

Table 1 Total energies(hartree) of the isomers of $C_{50}S$ calculated using HF/3-21G and B3LYP/6-31G* methods

Isomer	1	1(Open)	2	3(Open)	4	5	6
HF/3-21G	-2277.7692	-2277.7559	-2277.8058	-2277.7705	-2277.8112	-2277.8517	-2277.8429
B3LYP/6-31G*	-2303.0685	-2303.0657	-2303.1002	-2303.0810	-2303.1025	-2303.1126	-2303.1242

2 结果与讨论

2.1 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的开环和闭环异构体

理论计算结果^[34~37]表明, C_{50} 的两种最稳定异构体分别具有 D_3 和 D_{5h} 对称性, 虽然 D_3 异构体比 D_{5h} 异构体略稳定, 但 D_{5h} 异构体的加成产物比其 D_3 异构体的加成产物更稳定. 所以, 本文以 $C_{50}(D_{5h})$ 为母体(图 1), 将 X ($X = SiH_2, PH, S$) 基团在该碳笼的每一类 C—C 键上进行加成. $C_{50}(D_{5h})$ 中有 4 类碳原子及 6 种不同的 C—C 键. $C_{50}(D_{5h})$ 的各类 C—C 键的键长和键级以及各类碳原子的杂化和张力列于表 2. 由表 2 可以看出, $C_{50}(D_{5h})$ 的这 6 类不同的 C—C 键中有两类(C1—C2 和 C3—C3)对应于[6,6]键, 3 类(C1—C1, C2—C3 和 C3—C4)对应于[5,6]键, 一类(C4—C4)对应于[5,5]键. 考虑到 C_{50} 中与 X 基团桥连的 6 种不同 C—C 键及每一种 C—C 键的断裂与否, 理论上 12 种不同的 $C_{50}X$ 异构体. 经过从头算 HF/3-21G 方法优化, 结果得到 $C_{50}SiH_2$ 和 $C_{50}PH$ 均有 8 种可能的异构体, 其中 2 种为开环结构, 其余 6 种为闭环结构. $C_{50}S$ 有 7 种可能的异构体, 其中 2 种为开环结构, 其余 5 种为闭环结构. 频率分析表明, 所有异构体均为势能面上的能量最低点. 这些异构体的重要构型参数见表 3. 由表 3 可以看出, 这 3 种基团(SiH_2, PH 和 S) 在两极的 C1—C1 类单键上加成时, 均形成了[5,6]-闭环结构 1 和[5,6]-开环结构 1(Open). 在赤道和两极之间的 C2—C3 类单键上加成时, 对于 $C_{50}SiH_2$ 和 $C_{50}PH$ 均形成了[5,6]-闭环结构 3 和[5,6]-开环结构 3(Open), 而对于 $C_{50}S$ 只形成了[5,6]-开环结构 3(Open). 值得注意的是, 这 3 种基团在近赤道的 C3—C4 类单键上加成时, 均只形成[5,6]-闭环结构 5.

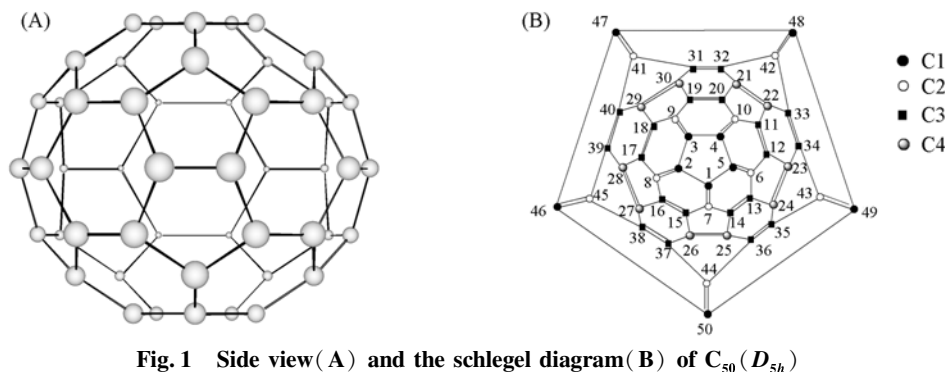


Fig. 1 Side view(A) and the schlegel diagram(B) of $C_{50}(D_{5h})$

Table 2 Bond length and bond order of $C_{50}(D_{5h})$ calculated using HF/3-21G method, as well as the POAV results based on HF/3-21G optimized geometry for $C_{50}(D_{5h})$ *

Bond type	Bond length/nm	Bond order	Atom type	POAV1		
				$\sum \theta_{\sigma}/(^{\circ})$	θ_p°	n
C1—C1 [5,6]	0.1456	1.08	C1	348.0	0.04146	2.280
C1—C2 [6,6]	0.1371	1.65	C2	346.7	0.04594	2.314
C2—C3 [5,6]	0.1457	1.08	C3	346.5	0.04638	2.318
C3—C3 [6,6]	0.1356	1.67	C4	338.7	0.07510	2.563
C3—C4 [5,6]	0.1468	1.06				
C4—C4 [5,5]	0.1360	1.68				

* $\sum \theta_{\sigma}$: the sum of σ bond angle at each kind of carbon atom; θ_p : pyramidalization angle in rad; θ_p° : strain; n : the rehybridization of sp^n .

这 3 种基团在[6,6]双键和[5,5]双键上加成均只形成闭环结构, 而没有形成开环结构. 在

C1—C2类双键上加成, 形成[6,6]-闭环结构**2**; 在C3—C3类双键上加成, 形成[6,6]-闭环结构**4**; 在赤道位置C4—C4类双键上加成, 形成[5,5]-闭环结构**6**.

Table 3 HF/3-21G calculated significant structural parameters and energy results of $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) isomers*

Ligand	Isomer	Symm.	Bridging			Geometrical parameter				E/H Hartree	$E_{rel.}/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	
			Bond	Type	O/C	$d_{C_a-C_b}/$ nm	$d_{C_a-Si}/$ nm	$d_{C_b-Si}/$ nm	$\angle C_a C_b PH/$ ($^\circ$)			
SiH ₂	1	C_s	C1—C1	[5,6]	C	0.1692	0.1898	0.1898		-2170.7561	235.51	
	1(Open)	C_s	C1—C1	[5,6]	O	0.2333	0.1869	0.1869		-2170.7500	251.52	
	2	C_s	C1—C2	[6,6]	C	0.1613	0.1903	0.1895		-2170.8390	17.85	
	3	C_l	C2—C3	[5,6]	C	0.1702	0.1882	0.1922		-2170.7908	144.41	
	3(Open)	C_l	C2—C3	[5,6]	O	0.2437	0.1870	0.1873		-2170.8074	100.82	
	4	C_s	C3—C3	[6,6]	C	0.1592	0.1900	0.1900		-2170.7988	123.40	
$C_{50} + SiH_2$	5	C_l	C3—C4	[5,6]	C	0.1632	0.1915	0.1886		-2170.8458	0.00	
	6	C_{2v}	C4—C4	[5,5]	C	0.1585	0.1902	0.1902		-2170.8390	17.85	
										-2170.7365	286.97	
	PH	1	C_s	C1—C1	[5,6]	C	0.1611	0.1919	0.1919	92.7	-2221.7793	226.84
		1(Open)	C_s	C1—C1	[5,6]	O	0.2251	0.1855	0.1855	95.6	-2221.7679	256.77
		2	C_l	C1—C2	[6,6]	C	0.1566	0.1909	0.1907	-92.3	-2221.8176	126.29
3		C_l	C2—C3	[5,6]	C	0.1636	0.1904	0.1926	92.0	-2221.8120	140.99	
3(Open)		C_l	C2—C3	[5,6]	O	0.2317	0.1856	0.1852	95.5	-2221.7822	219.23	
4		C_s	C3—C3	[6,6]	C	0.1532	0.1914	0.1914	-92.3	-2221.8229	112.37	
$C_{50} + PH$	5	C_l	C3—C4	[5,6]	C	0.1569	0.1920	0.1895	94.6	-2221.8657	0.00	
	6	C_s	C4—C4	[5,5]	C	0.1532	0.1910	0.1910	92.5	-2221.8573	22.05	
										-2221.7323	350.24	
	S	1	C_s	C1—C1	[5,6]	C	0.1562	0.1906	0.1906		-2277.7692	216.60
		1(Open)	C_s	C1—C1	[5,6]	O	0.2264	0.1815	0.1815		-2277.7559	251.52
		2	C_s	C1—C2	[6,6]	C	0.1529	0.1888	0.1882		-2277.8058	120.51
3(Open)		C_1	C2—C3	[5,6]	O	0.2315	0.1816	0.1812		-2277.7705	213.19	
4		C_s	C3—C3	[6,6]	C	0.1502	0.1889	0.1889		-2277.8112	106.33	
5		C_l	C3—C4	[5,6]	C	0.1532	0.1897	0.1871		-2277.8517	0.00	
$C_{50} + S$	6	C_{2v}	C4—C4	[5,5]	C	0.1501	0.1881	0.1881		-2277.8429	23.10	
										-2277.7241	335.01	

* C_a and C_b refer to the two attacked carbon atoms, O/C means the bridging C—C bond is open or closed, and E_{rel} is the relative energy.

对于这3种环加成衍生物 $C_{50}SiH_2$, $C_{50}PH$ 和 $C_{50}S$, 其开环异构体中的 C—X ($X = Si, P, S$) 键均比闭环异构体中的 C—X 键短一些. 其中对于 $C_{50}PH$, 由于 P 原子有一对孤对电子, 它采取不等性 sp^3 杂化, 所以 C_a , C_b , P 和 H 原子不共面, 二面角 C_a-C_b-P-H 的绝对值在 $92.0^\circ \sim 96.0^\circ$ 之间.

2.2 能量和稳定性

这些异构体的总能量及相对能量列于表3最后两列. 由表3可以看出, $C_{50}SiH_2$, $C_{50}PH$ 和 $C_{50}S$ 均以具有[5,6]-闭环结构的异构体**5**和具有[5,5]-闭环结构的异构体**6**最稳定. 其它几种异构体的能量比最稳定异构体的能量高 $100.8 \sim 256.77$ kJ/mol, 稳定性较差, 其中具有[5,6]-开环结构的异构体**1(Open)**能量最高, 稳定性最差. 对于 $C_{50}SiH_2$, 异构体**2**和异构体**6**的能量相同. 从表3还可以看出, 每种环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的所有异构体的能量均比反应物 $C_{50} + X$ 的能量低, 说明环加成反应 $C_{50} + X \rightarrow C_{50}X$ 是放热反应. 由此预计具有[5,6]-闭环结构的异构体**5**是热力学控制的优势产物. 而具有[5,5]-闭环结构的异构体**6**, 由于它是 X ($X = SiH_2, PH, S$) 基团在活性最高的[5,5]双键上加成而形成的结构, 可推测它将是动力学控制的优势产物.

2.3 结构、张力和芳香性

为了分析 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 各异构体的相对稳定性, 首先考察了母体 $C_{50}(D_{5h})$ 的结构特点. 一方面, 用 POAV 方法分析了 $C_{50}(D_{5h})$ 各类碳原子的杂化和张力(见表2). 由表2可看出, 在母体 $C_{50}(D_{5h})$ 中, 从 C1 到 C4 各类碳原子的 σ -杂化分别为 $sp^{2.280}$, $sp^{2.314}$, $sp^{2.318}$ 和 $sp^{2.563}$, 表现出上升趋势; 同时, σ 键角之和从 C1 原子的 348.0° 逐渐降到 C4 原子的 338.7° , 可见赤道带的原子比两极原子的棱

锥化程度更强. 每一个原子上的张力对应于 θ_p^2 , 而 θ_p 被定义为棱锥化角度. 从表 2 可以看出, 从两极到赤道, C_{50} 的每一类碳原子上的张力呈现出上升趋势, C4 原子上的张力几乎是 C1 原子上的两倍; 另一方面, 从 C_{50} 的拓扑图[图 1(B)]中观察到, 赤道位置的 [5,5] 双键使整个分子成为一个大的 π 共轭体系, 但同时也增加了赤道位置五元环中的张力, 这是使 C_{50} (D_{5h}) 稳定和去稳定的两个相反的因素. 当各基团 X (X = SiH₂, PH, S) 在 C_{50} 母体各种类型的 C—C 键上加成后, 母体碳笼的构型基本发生了两大类变化, 这可由表 4 给出的 C_{50} X (X = SiH₂, PH, S) 各种异构体碳笼上的各类 C—C 键的键长范围看出.

Table 4 HF/3-21G calculated bond lengths (nm) of all kinds of C—C bonds for all the possible isomers of C_{50} X (X = SiH₂, PH, S) *

Isomer	Bond type	Bond length for isomer/nm							
		1	1 (Open)	2	3	3 (Open)	4	5	6
C_{50} SiH ₂	C1—C1	0.1446—	0.1456—	0.1460—	0.1455—	0.1443—	0.1448—	0.1436—	0.1446—
		0.1458	0.1494	0.1468	0.1482	0.1470	0.1457	0.1469	0.1461
	C1—C2	0.1360—	0.1371—	0.1348—	0.1353—	0.1352—	0.1370—	0.1352—	0.1367—
		0.1387	0.1376	0.1367	0.1365	0.1359	0.1377	0.1374	0.1372
	C2—C3	0.1444—	0.1440—	0.1471—	0.1440—	0.1461—	0.1442—	0.1463—	0.1454—
		0.1489	0.1462	0.1501	0.1492	0.1478	0.1461	0.1488	0.1462
C3—C3	0.1341—	0.1349—	0.1391—	0.1393—	0.1387—	0.1354—	0.1390—	0.1354—	
	0.1358	0.1357	0.1396	0.1404	0.1407	0.1363	0.1398	0.1361	
C3—C4	0.1464—	0.1465—	0.1397—	0.1389—	0.1382—	0.1464—	0.1396—	0.1454—	
	0.1481	0.1472	0.1418	0.1424	0.1410	0.1469	0.1409	0.1469	
C4—C4	0.1358—	0.1354—	0.1471—	0.1457—	0.1456—	0.1351—	0.1468—	0.1363—	
	0.1361	0.1358	0.1478	0.1477	0.1476	0.1363	0.1478	0.1374	
C_{50} PH	C1—C1	0.1445—	0.1465—	0.1440—	0.1457—	0.1450—	0.1449—	0.1460—	0.1448—
		0.1501	0.1488	0.1457	0.1490	0.1487	0.1457	0.1484	0.1460
	C1—C2	0.1358—	0.1371—	0.1361—	0.1355—	0.1366—	0.1358—	0.1356—	0.1367—
		0.1384	0.1375	0.1380	0.1484	0.1375	0.1377	0.1372	0.1383
	C2—C3	0.1455—	0.1442—	0.1439—	0.1462—	0.1449—	0.1444—	0.1465—	0.1454—
		0.1458	0.1461	0.1485	0.1493	0.1487	0.1460	0.1487	0.1462
C3—C3	0.1341—	0.1348—	0.1354—	0.1393—	0.1353—	0.1354—	0.1390—	0.1359—	
	0.1357	0.1354	0.1362	0.1400	0.1358	0.1361	0.1398	0.1360	
C3—C4	0.1465—	0.1448—	0.1460—	0.1384—	0.1451—	0.1464—	0.1390—	0.1458—	
	0.1481	0.1472	0.1475	0.1417	0.1470	0.1469	0.1405	0.1471	
C4—C4	0.1357—	0.1354—	0.1357—	0.1462—	0.1351—	0.1350—	0.1469—	0.1360—	
	0.1361	0.1358	0.1364	0.1477	0.1362	0.1361	0.1478	0.1370	
C_{50} S	C1—C1	0.1444—	0.1456—	0.1439—		0.1436—	0.1449—	0.1461—	0.1448—
		0.1459	0.1488	0.1457		0.1457	0.1458	0.1486	0.1460
	C1—C2	0.1356—	0.1371—	0.1360—		0.1353—	0.1357—	0.1352—	0.1367—
		0.1383	0.1373	0.1378		0.1365	0.1372	0.1360	0.1371
	C2—C3	0.1447—	0.1452—	0.1441—		0.1363—	0.1446—	0.1469—	0.1455—
		0.1488	0.1461	0.1458		0.1374	0.1460	0.1477	0.1462
C3—C3	0.1342—	0.1354—	0.1343—		0.1352—	0.1354—	0.1391—	0.1357—	
	0.1357	0.1358	0.1361		0.1358	0.1360	0.1397	0.1359	
C3—C4	0.1463—	0.1464—	0.1463—		0.1453—	0.1466—	0.1396—	0.1460—	
	0.1474	0.1494	0.1375		0.1474	0.1470	0.1409	0.1472	
C4—C4	0.1356—	0.1353—	0.1357—		0.1359—	0.1348—	0.1470—	0.1358—	
	0.1361	0.1358	0.1360		0.1361	0.1360	0.1477	0.1367	

* Bold type is to make the equalized bond length at the equatorial belt and the elongated C4—C4 bonds of C_{50} stand out.

对于 C_{50} SiH₂ 的异构体 **2**, **3**, **3 (Open)** 和 **5**, SiH₂ 基团的介入使碳笼赤道位置的所有 [5,5] 双键, 即 C4—C4 类型的键, 由 0.1360 nm 伸长到 0.1456~0.1478 nm 范围而成为单键, 这必定使碳笼赤道带的高张力得到释放; 因此, 本体的共轭结构受到很大程度的破坏. 这是与异构体 **1**, **1 (Open)**, **4** 和 **6** 的结构显著不同之处. 对于异构体 **1**, **1 (Open)**, **4** 和 **6**, SiH₂ 基团的介入对 C_{50} 本体的结构扰动很小, 碳笼的各类 C—C 键仍保持了原来的单双键性质, 因而这 4 种异构体都基本保持了本体的共轭结构,

但是赤道带的[5,5]双键也保持了原来的高张力。

此外, 异构体 **2**, **3**, **3**(Open) 和 **5** 的赤道位置六元环的键长还发生了重排: 所有 C3—C3 类的双键从原来的 0.1356 nm 伸长到 0.1400 nm 左右, 而 C3—C4 键则从原来的 0.1468 nm 缩短到 0.1400 nm 左右, 从而使赤道位置六元环的键长趋于平均化, 这种由 5 个类似苯环的六元环构成的赤道带结构非常类似于 C_{70} 的赤道带结构^[38]。

$C_{50}PH$ 的异构体 **3** 和 **5** 以及 $C_{50}S$ 的异构体 **5**, 均与 $C_{50}SiH_2$ 的异构体 **2**, **3**, **3**(Open) 和 **5** 具有类似的结构特征, 即赤道带[5,5]双键变成了单键, 同时形成了由 5 个类似苯环的六元环构成的赤道带结构; $C_{50}PH$ 的异构体 **1**, **1**(Open), **2**, **3**(Open), **4** 和 **6** 以及 $C_{50}S$ 除异构体 **5** 以外的其它异构体, 均与 $C_{50}SiH_2$ 的异构体 **1**, **1**(Open), **4** 和 **6** 具有类似的结构特征, 即这些异构体基本保持了本体的共轭结构, 赤道带的高张力没有得到释放。

分析各种异构体的结构和稳定性之间的关系可以看出: (1) 异构体 **1** 和 **1**(Open) 的共轭程度很高, 但张力也很高, 由于张力的影响占了主导地位, 导致二者很不稳定. 说明 X ($X = SiH_2, PH, S$) 基团加成在碳笼两极的 C—C 键上所形成的异构体的稳定性主要取决于体系张力的多少, 共轭效应对体系的稳定化作用不明显; (2) 异构体 **6** 的共轭程度很高, 张力也很高, 但异构体 **6** 比较稳定, 可见共轭效应对异构体 **6** 的稳定化作用占了主导地位. 说明 X 基团加成在赤道位置的 C—C 键上, 相应形成的异构体的稳定性主要取决于体系共轭程度的高低, 相比之下, 张力的影响不明显; (3) X 基团加成在赤道和两极之间的 C—C 键上, 张力和共轭效应共同影响所形成的异构体的稳定性. 例如, $C_{50}SiH_2$ 的异构体 **3** 和 **3**(Open), 二者的赤道带的所有[5,5]键都由双键变为单键, 从而释放了较高的张力, 但本体的共轭结构也受到很大程度的破坏; 另外, 由 5 个类似苯环的六元环组成的赤道带结构的形成也许对这两个异构体的稳定化也有一定的贡献. 由此可见, 在张力和共轭效应的共同影响下, 异构体 **3** 和 **3**(Open) 具有一定的稳定性。

计算得出的各种 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 异构体的 NICS 值见表 5. 由表 5 可以看出, $C_{50}SiH_2$ 的异构体 **1**, **1**(Open), **4** 和 **6** 的芳香性比 **2**, **3**, **3**(Open) 和 **5** 强得多, 这与它们各自的结构特征是一致的: **1**, **1**(Open), **4** 和 **6** 很好地保持了本体 C_{50} 的共轭结构, 电子离域程度高; 由于 **2**, **3**, **3**(Open) 和 **5** 的赤道带[5,5]双键全部变成了单键, 从而在很大程度上破坏了其本体的共轭结构, 电子离域程度大大降低。

对于 $C_{50}PH$, 其异构体 **1**, **1**(Open), **2**, **3**(Open), **4** 和 **6** 的芳香性比 **3** 和 **5** 的芳香性强得多; 对于 $C_{50}S$, 其异构体 **5** 的芳香性远不如其它异构体的芳香性强. 显然, 这些异构体的芳香性的强弱, 均反应了它们各自共轭结构的共轭程度的高低。

Table 5 Calculated NICSs for all the possible isomers of $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) at HF/6-31G level

Isomer	1	1 (Open)	2	3	3 (Open)	4	5	6
$C_{50}SiH_2$	-23.7	-27.6	-12.2	-11.3	-10.4	-25.7	-14.6	-28.3
$C_{50}PH$	-24.2	-27.5	-26.1	-10.1	-28.2	-25.6	-13.7	-27.5
$C_{50}S$	-24.5	-27.3	-26.5		-28.4	-25.6	-13.2	-26.8

综上所述以及与文献[23,24]的研究结果进行比较, 得出结论: (1) 加成基团中分别含有第三周期元素 Si, P, S 的 C_{50} 环加成衍生物 $C_{50}SiH_2$, $C_{50}PH$ 和 $C_{50}S$ 具有相同的结构特点; SiH_2 , PH 和 S 原子在 $C_{50}(D_{5h})$ 上环加成的选择性规律相同, 优先加成位置是 C3—C4 类键和 C4—C4 类键. 而加成基团中分别含有第二周期元素 C, N, O 的 C_{50} 环加成衍生物 $C_{50}CH_2$, $C_{50}NH$ 和 $C_{50}O$ 的结构也相近; CH_2 , NH 和 O 原子在 $C_{50}(D_{5h})$ 上环加成的选择性规律相同, 均优先进攻 C3—C4 类键或 C2—C3 类键。

(2) 加成基团中分别含有第二周期元素 C, N, O 和第三周期元素 Si, P, S 的 C_{50} 环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O, SiH_2, PH, S$) 所有异构体的结构特点列于表 6. 由表 6 可看出, 因加成基团的不同及加成位置 C—C 键类型的不同, 所形成的环加成衍生物或为开环结构或为闭环结构. 由表 6 还可以看出, 影响形成开环或闭环结构的因素主要有: (a) 加成原子越小, 越倾向于形成开环结构. 相反, 则越倾向于形成闭环结构; (b) 在 C—C 单键上加成更倾向于形成开环结构; 在 C=C 双键上加

成更倾向于形成闭环结构.

(3) 决定 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 各异构体稳定性的主要因素随加成位置以及发生加成反应的

Table 6 Dependence of the open(O) or closed(C) structure of the $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S, CH_2, NH, O$) isomer on the type of the attacked C—C bond and the attacking group

Bond type	Bridging bond	SiH ₂	PH	S	CH ₂	NH	O
Single	[5,6](C2—C3)	O, C	O, C	O	O	O	O
	[5,6](C1—C1)	O, C	O, C	O, C	O	O	O
	[5,6](C3—C4)	C	C	C	O, C	O, C	O, C
Double	[6,6](C1—C2)	C	C	C	C	C	O, C
	[6,6](C3—C3)	C	C	C	C	C	C
	[5,5](C4—C4)	C	C	C	C	C	C

C—C 键的单双键类型的不同而不同. 在[5,6]单键上加成, 张力是决定所形成异构体的稳定性的主要因素; 在[6,6]和[5,5]双键上加成, 共轭效应是决定体系稳定性的主要因素. 在两极加成, 张力是异构体稳定性的主要决定因素. 在赤道上加成, 共轭效应是异构体稳定性的主要决定因素; 在两极和赤道之间加成, 共轭效应和张力的共同作用是影响体系稳定性的主要因素. 而 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$) 各种异构体的稳定性主要决定于碳笼张力, 尤其是碳笼赤道带张力的的大小; 由 5 个类似苯环的六元环构成的赤道带结构的形成也许对异构体的稳定化有一定的作用, 而类似本体的单、双键交替结构的共轭效应对各种异构体的稳定化作用则不明显. 各异构体的稳定性与其芳香性没有明显的相关性.

(4) 对于每种环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$), 都有两种能量相差不大的最稳定异构体. 而对于每种环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$), 都有 3 种能量相差不大的最稳定异构体.

(5) 每种环加成衍生物 $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) 的所有异构体的能量均比反应物 $C_{50} + X$ 的能量低, 说明环加成反应 $C_{50} + X \rightarrow C_{50}X$ 是放热反应, 由此预计 X ($X = SiH_2, PH, S$) 基团在 C3—C4 类键上加成形成的[5,6]-闭环结构的异构体 **5** 是热力学控制的优势产物. 而对于异构体 **6**, 由于它是 X ($X = SiH_2, PH, S$) 基团在活性最高的[5,5]双键上加成而形成的结构, 预计它是动力学控制的优势产物.

参 考 文 献

- [1] Kroto H. W., Fischer J. E., Cox D. E.. The Fullerenes[M], Oxford: Pergamon Press, 1993
- [2] Billups W. E., Ciufolini M. A.. Buckminsterfullerenes[M], VCH: Weinheim, 1993
- [3] Hirsch A.. The Chemistry of Fullerenes[M], Stuttgart: Thieme, 1994:
- [4] Chuang S. C., Santhosh K. C., Lin C. H., *et al.* J. Org. Chem. [J], 1999, **64**: 6664—6669
- [5] Westmeyer M. D., Rauchfuss T. B., Verma A. K.. Inorg. Chem. [J], 1996, **35**: 7140—7147
- [6] LÜ Mei-Xiang (吕梅香), ZENG He-Ping (曾和平). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(2): 244—249
- [7] Creegan K. M., Robbins J. L., Robbins W. K., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1992, **114**: 1103—1105
- [8] Elemes Y., Silverman S. K., Sheu C., *et al.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl. [J], 1992, **31**: 351—353
- [9] Weisman R. B., Heymann D., Bachilo S. M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 9720—9721
- [10] Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., *et al.* Nature [J], 1990, **347**: 354—357
- [11] HAO Ce (郝策), WU Shi (吴师), TENG Qi-Wen (滕启文), *et al.* Acta Chim. Sinica (化学学报) [J], 1997, **55**: 622—624
- [12] Diederich F., Ettl R., Rubin Y., *et al.* Science [J], 1991, **252**: 548—551
- [13] Smith III A. B., Strongin R. M., Brard L., *et al.* J. Org. Chem. [J], 1996, **61**: 1904—1905
- [14] Banks M. R., Cadogan J. I. G., Gosney I., *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1995: 885—886
- [15] Banks M. R., Cadogan J. I. G., Gosney I., *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1995: 887—888
- [16] Diederich F., Isaacs L., Philp D.. Chem. Soc. Rev. [J], 1994: 243—255
- [17] Guldi D. M., Hungerbühler H., Carmichael I., *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 2000, **104**: 8601—8608
- [18] Smith III A. B., Strongin R. M., Brard L., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 5492—5502
- [19] Smith III A. B., Strongin R. M., Brard L., *et al.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1994: 2187—2188
- [20] Raghavachari K.. Chem. Phys. Lett. [J], 1992, **195**: 221—224
- [21] Raghavachari K., Rohlfing C. M.. Chem. Phys. Lett. [J], 1992, **197**: 495—498

- [22] Raghavachari K., Sosa C. . Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **209**: 223—228
- [23] Piskoti C., Yarger J., Zettl A. . Nature [J], 1998, **393**: 771—774
- [24] XU Xiu-Fang(许秀芳), YANG Zuo-Yin(杨作银), WANG Gui-Chang(王贵昌). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(4): 682—685
- [25] ABLIKIM Kerim(阿布力克·克热木), CHEN Jia-Li(陈佳丽), ABLIMIT Abdukadir(阿布力米提·布都卡德尔). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(9): 1810—1815
- [26] JIA Hu-Sheng(贾虎生), WANG Li-Ping(王丽平), HAN Pei-De(韩培德), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(10): 1958—1961
- [27] ABKLEIM Krem(阿布力克木·克热木). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(3): 488—493
- [28] Xie S. Y., Gao F., Lu X., *et al.* . Science [J], 2004, **304**: 699
- [29] Xu X., Xing Y., Yang X., *et al.* . Int. J. Quantun. Chem. [J], 2005, **101**: 160—168
- [30] Xu X., Shang Z., Li R., *et al.* . J. Mol. Struct. Theochem. [J], 2006, **760**: 99—107
- [31] Schleyer P. V. R., Maerker C., Dransfeld A., *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 6317—6318
- [32] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlgal H. B., *et al.* . Gaussian 03, Revision C.01 [CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2004
- [33] Haddon R. C. . Program POAV3, Release 3.0 [CP], NT, March: AT & T Bell Laboratories, 1993
- [34] Lu X., Chen Z. F. . Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 3643—3696
- [35] Xu Z. J., Han J. G., Zhu Z. Y., *et al.* . J. Phys. Chem. A [J], 2007, **111**: 656—665
- [36] Xu Z. J., Zhang W., Zhu Z. Y., *et al.* . Chem. Phys. [J], 2006, **331**: 111—124
- [37] Lin T. T., Zhang W. D., Huang J. C., *et al.* . J. Phys. Chem. B [J], 2005, **109**: 13755—13760
- [38] Hedberg K., Hedberg L., Bühl M., *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 5314—5320

Theoretical Study of Structure and Stability of Fullerene Derivatives $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$)

XU Xiu-Fang*, SHANG Zhen-Feng, LI Rui-Fang, ZHAO Xue-Zhuang*
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The structure and stability of all possible isomers of $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) were investigated by *ab initio* HF/3-21G calculations. The calculation results indicate that the preferred position for cycloaddition of $SiH_2, PH,$ and S on C_{50} is consistent, *i. e.* on the C3—C4 and C4—C4 sites of C_{50} , and the resultant most stable cycloaddition isomers are [5,6]-closed and [5,5]-closed structures. The main driving force governing the stability of the $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) isomers is the strain, or the conjugative effect, or the combination of strain and conjugative effect, depending on the addition positions and the types of the attacked C—C bonds. Further, the structures and stabilities of $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$) are compared with those of the $C_{50}X$ ($X = CH_2, NH, O$), and a general conclusion are drawn: the size of the attacking atom and the type of the attacked C—C bond are two decisive factors for the formation of open or closed structure of the $C_{50}X$ isomer.

Keywords $C_{50}X$ ($X = SiH_2, PH, S$); Cycloaddition derivative; Structure; Stability

(Ed.: S, I)