

硼/氮掺杂富勒烯 C_{20} 芳香性的争论

阿布力克木·克热木, 陈佳丽, 阿布力米提·阿布都卡德尔
(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要 用拓扑共振能 (TRE) 和百分拓扑共振能 (% TRE) 方法对硼和氮掺杂富勒烯 C_{20} 的芳香性进行了研究, 并与核独立化学位移 (NICS) 方法的结果进行了比较. 研究表明, 在 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 中只有 $C_{16}N_4$, $C_{14}N_6$ 和 $C_{12}N_8$ 具有芳香性, 而其它化合物都具有反芳香性. 这与 NICS 方法的预测结果不一致. 对 NICS 判据和 TRE 方法对 C_{20} 和 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 的芳香性进行判断时所得出的不一致结果及其原因进行了讨论, 认为用 NICS 判据和 $2(n+1)^2$ 规则对这些化合物芳香性的预测是不可靠的.

关键词 芳香性; 富勒烯; 拓扑共振能; 核独立化学位移; C_{20}

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1810-06

化合物的芳香性一直是理论有机化学领域研究的热点和难点之一. 通常, 判断化合物是否具有芳香性有几何判据、磁性判据和能量判据^[1]. 1996年 Schleyer 等^[2]提出了一种新的芳香性判据——核独立化学位移 (Nucleus independent chemical shift, NICS). NICS 是目前已被广泛应用的一种磁性判据^[3~5]. 根据 NICS 判据, NICS 的负值和正值分别表示芳香性(反磁性)和反芳香性(顺磁性). NICS 的值越负, 芳香性就越强. 反之, NICS 的值越正, 反芳香性就越强. 富勒烯 C_{20} 及其相关化合物的结构已引起人们的研究兴趣^[6~8]. 最近, 梁云霄等^[9]用 NICS 判据方法对异质富勒烯 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 的芳香性进行了研究. 他们提出, $C_{18}B_2$ 的几个异构体服从 Hirsch 等^[10]提出的 $2(n+1)^2$ 规则, 并且 NICS 都是非常大的负值, 因而有很高的芳香性, 此外 C_{20} 和 $C_{18}N_2$ 异构体也具有芳香性的结论.

Aihara 等^[11~14]提出的拓扑共振能 (Topological resonance energy, TRE) 和百分拓扑共振能 (Percentage topological resonance energy, % TRE) 方法作为芳香性的能量判据, 适用于判断包括富勒烯在内的共轭化合物分子及分子离子的芳香性. 我们曾用 TRE 和 % TRE 方法对由富勒烯 C_{36} 的 D_{6h} 和 D_{2d} 异构体产生的 $C_{36}X$ ($X = O, NH, S$) 和 $C_{36}CH_2$ 的开环异构体及氢化物 $C_{36}H_2$ 以及异质富勒烯 $C_{26}N_2$ 的芳香性进行了研究^[15~18]. 本文用 TRE 和 % TRE 方法对 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 和 C_{20} 的芳香性进行研究, 并与相应的 NICS 判据结果进行比较. 结果表明, $C_{20-2n}B_{2n}$ 和 $C_{18}N_2$ 各异构体及 C_{20} 的 TRE 都为负值, 因而具有反芳香性, 而 $C_{16}N_4$, $C_{14}N_6$ 和 $C_{12}N_8$ 的 TRE 为正值, 具有芳香性. 最后对用 NICS 判据在预测 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 和 C_{20} 的芳香性时产生的不正确的结论及其原因进行讨论.

1 计算方法

TRE 方法是根据共轭分子与其相应链状共轭分子的差别而定义的^[1,19]. 如

$$TRE = \sum_{j=1}^n g_j (x_j - x_j^{ac}) \quad (1)$$

式中, x_j 和 x_j^{ac} 分别表示共轭分子本征多项式和参照多项式的根, g_j 表示轨道被占据数. TRE 的正值和负值分别表示芳香性和反芳香性, TRE 值越高, 则芳香性越强, 化合物越稳定. % TRE 是将 TRE 值除以参照多项式全 π -电子能量后乘以 100 的值. 它是比较不同类化合物芳香性的很好参数. 在计算 TRE

收稿日期: 2007-11-22.

基金项目: 教育部留学回国博士启动项目基金(批准号: 教外司留[2005]383)资助.

联系人简介: 阿布力克木·克热木, 男, 博士, 教授, 主要从事量子有机化学研究. E-mail: ablikim.kerim@163.com

时我们采用了以下杂原子参数^[20]: $h_B = -0.45$, $h_N = 1.37$, $k_{C-B} = 0.73$, $k_{C-N} = 0.89$, $k_{B-B} = 0.87$, $k_{B-N} = 0.53$, $k_{N-N} = 0.98$.

2 结果与讨论

$C_{20}(I_h)$ 的 Schlegel 图如图 1 所示, 它是最小的富勒烯, 只由 12 个五元环组成, 没有六元环. 由 $C_{20}(I_h)$ 产生的 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N$; $n = 1, 2, 3, 4$) 各异构体的 TRE 和 % TRE 值见表 1. 为了便于比较, 在表 1 中还列出了梁云霄等^[9] 计算的各化合物的相对能量和 NICS 值. 从表 1 可以看出, 在 $C_{18}B_2$ 和 $C_{18}N_2$ 各组的 5 种异构体中, 除了 1, 2 位异构体外, 对于其它异构体用 TRE 方法和密度泛函理论 B3LYP/6-31G* 方法得到的稳定性顺序一致. 在 $C_{14}B_6$, $C_{16}N_4$ 和 $C_{14}N_6$ 的各异构体中用 TRE 方法得到的最稳定的化合物与 B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G* 方法得到的最稳定的化合物相一致. 由表 1 可见, 化合物 $C_{18}B_2$, $C_{16}B_4$, $C_{14}B_6$, $C_{12}B_8$, $C_{18}N_2$ 各异构体和 C_{20} 的 TRE 为负值, 具有反芳香性, 化合物 $C_{16}N_4$, $C_{14}N_6$ 和 $C_{12}N_8$ 的各异构体的 TRE 都为正值, 具有芳香性. 这与 NICS 方法的预测结果不一致.

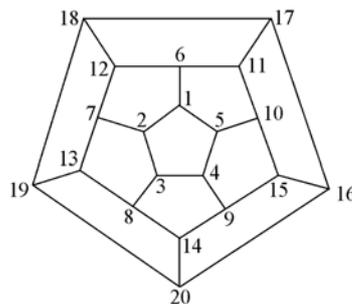


Fig. 1 Schlegel diagram of C_{20}

Table 1 TRE(β), %TRE, relative energies, NICS values for C_{20} and $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N$; $n = 1, 2, 3, 4$) isomers

No.	Compd.	Position	Neutral molecule		Closed shell		$\Delta E^a /$ (kJ · mol ⁻¹)	NICS ^a	$\Delta E^b /$ (kJ · mol ⁻¹)	NICS ^b
			TRE	% TRE	TRE	% TRE				
1	C_{20}		-1.096	-3.593	1.763	6.374		-19.2		-22.0
2	$C_{18}B_2$	1, 14	-0.637	-2.278	1.644	6.564	0.0	-48.4	0.0	-50.5
3		1, 3	-0.653	-2.336	1.648	6.582	3.2	-48.4	2.9	-50.6
4		1, 8	-0.676	-2.417	1.644	6.564	27.3	-51.3	25.2	-53.3
5		1, 20	-0.771	-2.757	1.645	6.569	49.4		46.7	
6		1, 2	-0.673	-2.378	1.662	6.531	66.4		65.4	
7	$C_{16}B_4$	1, 14, 10, 16	-1.202	-4.786	1.538	6.859	0.0	2.8	0.0	1.4
8		1, 14, 4, 17	-1.114	-4.429	1.534	6.838	10.5	2.9	8.9	1.5
9		1, 14, 4, 10	-1.217	-4.846	1.543	6.879	17.3	0.5	16.5	-1.0
10	$C_{14}B_6$	1, 3, 9, 10, 12, 13	-1.423	-5.706	1.593	6.713	0.0	6.7	0.0	5.6
11		1, 14, 10, 16, 3, 18	-1.349	-6.119	1.432	7.230	13.1	-3.7	18.9	-4.2
12		1, 14, 10, 16, 3, 7	-1.395	-6.341	1.437	7.254	73.8	9.0	78.0	8.5
13	$C_{12}B_8(T_h)$		-0.465	-2.491	1.343	7.813		1.5		0.5
14	$C_{18}N_2$	1, 14	-0.340	-1.019	1.580	5.031	0.0	-16.5	0.0	-18.1
15		1, 8	-0.367	-1.101	1.580	5.031	6.3	-8.2	7.6	-9.6
16		1, 20	-0.394	-1.182	1.567	4.991	7.6	-7.1	7.1	-8.8
17		1, 3	-0.397	-1.191	1.571	5.007	26.8		28.6	
18		1, 2	-0.387	-1.157	1.552	4.926	41.0		43.6	
19	$C_{16}N_4$	1, 14, 4, 17	0.421	1.168	1.456	4.160	0.0	6.0	0.0	5.3
20		1, 8, 15, 18	0.222	0.615	1.441	4.107	31.0	19.5	26.5	18.4
21		1, 14, 10, 16	0.283	0.786	1.428	4.082	39.6	1.9	36.2	0.9
22	$C_{14}N_6$	1, 3, 9, 10, 12, 13	1.489	4.485	c	c	0.0	0.9	0.0	0.1
23		1, 14, 4, 17, 7, 10	1.351	3.512	c	c	3.2	-1.3	5.5	-2.1
24		1, 14, 4, 17, 7, 15	1.334	3.469	c	c	11.6	-2.5	14.2	-3.2
25	$C_{12}N_8(T_h)$		0.291	0.712	1.252	2.991		0.8		0.5

a. Calculated at B3LYP/6-31G* level; b. calculated at B3LYP/6-311G* // B3LYP/6-31G* level; c. the same as neutral molecule.

五元环分离规则(Isolated pentagon rule, IPR)是判断富勒烯分子稳定性的最可靠的方法之一^[21,22]. 富勒烯分子是由 12 个五元环和不同数量的六元环组成的. 随着富勒烯分子碳原子数的增加, 六元环的数量逐渐增多, 而五元环的数量始终不变, 五元环相邻的几率逐渐减小时, 富勒烯的芳香性和稳定性增强. 因此高碳数的富勒烯比低碳数的富勒烯稳定. 富勒烯分子的芳香性是六元环的芳香性贡献和五元环的反芳香性贡献抵消的结果. 六元环对五元环的比例越高, 富勒烯的芳香性越高. 例如: C_{60} 的芳

香性比 C_{36} 的高^[12,13]. 五元环相邻数增多时, 对分子作出反芳香性贡献的因素增多, 分子的稳定性降低. C_{20} 的五元环相邻数为 30, 而 C_{60} 的五元环相邻数为 0. C_{20} 严重违背了 IPR 规则, 弯曲率很大, 具有很大的张力, 所以 C_{20} 应该是富勒烯家族中反芳香性最强的分子. Hirsch 等^[10] 提出中性或带电荷的富勒烯分子含有 $2(n+1)^2$ ($n=0,1,2,3,\dots$) 个 π 电子时, NICS 变为大的负值, 因此具有很高的芳香性. 据此规则, 梁云霄等^[9] 认为 $C_{18}B_2$ 的异构体满足 $2(n+1)^2$ 规则 ($n=2$), 且其 NICS 是非常大的负值, 因此, $C_{18}B_2$ 异构体具有很强的芳香性. $C_{60}(I_h)$ 在 B3LYP/6-31G* 水平上得到的 NICS 值为 -8.0 ^[41], 而苯在 B3LYP/6-311G* 水平上得到的 NICS 值为 -8.03 ^[5]. 由表 1 可见, C_{20} 的 NICS 值是 $C_{60}(I_h)$ 和苯的 2 倍多. $C_{18}B_2$ 的几个异构体的 NICS 值是 $C_{60}(I_h)$ 和苯的 5 倍多. 按照 NICS 值的大小, 错误地得到 C_{20} 和 $C_{18}B_2$ 的芳香性比 $C_{60}(I_h)$ 和苯的强的结论. 目前, 实验中发现的 C_{20} 和 $C_{18}B_2$ 仅瞬间存在, 并没有被分离出来^[23,24]. 由此可见, NICS 判据对 C_{20} 和 $C_{18}B_2$ 的预测与实验结果不相符. 研究结果表明, $C_{60}(I_h)$ 的 % TRE 为 1.795^[12,25], 而苯的 % TRE 为 3.528^[26]. 因 C_{60} 的弯曲率很大, 且具有键交替性, 所以 C_{60} 的芳香性应该比苯分子的芳香性低. % TRE 的大小符合苯和 C_{60} 的芳香性大小, 即 C_{60} 具有苯一半强度的芳香性. 共轭回路共振能 (Conjugated circuit resonance energy, CCRE) 结果表明, C_{20} 具有反芳香性^[27]. 用 TRE, CCRE 和从头算方法, 在预测富勒烯 ($C_{20} \sim C_{60}$) 稳定性时, 具有很好的一致性^[27].

$C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1,2,3,4$) 各异构体 TRE 值的变化可分别用 Hückel 分子轨道理论和共轭回路理论^[28,29] 进行解释. 通常, 分子的成键或非键轨道被电子填满形成闭壳层电子结构时, 化合物具有最大的芳香性^[11,30]. Hückel 分子轨道计算结果表明, C_{20} 的四重简并的非键轨道上只有 2 个电子^[31,32]. 它失去 2 个电子或得到 6 个电子时都会形成闭壳层结构. $C_{18}B_2$ 是闭壳层结构, 所以 $C_{18}B_2$ 所有异构体的 % TRE 值应该比 C_{20} 的 % TRE 值大. 但由于硼原子不能给共轭体系提供电子增强体系的缺电子性, 不利于体系的芳香性增强. 这两种效应抵消的结果是 $C_{18}B_2$ 的 % TRE 比 C_{20} 的 % TRE 略大, 但仍为负值, 我们预测 $C_{18}B_2$ 仍然是反芳香性的. 它得到 8 个电子形成闭壳层结构时的 TRE 为很大的正值, 具有高的芳香性. 因为氮原子能给体系提供 2 个电子, 氮原子取代后, 补偿了 C_{20} 的缺电子性, 所以 $C_{18}N_2$ 异构体的 % TRE 值比 C_{20} 的 % TRE 明显增大. 在 $C_{16}N_4$ 中氮原子的增多较大程度地缓和了分子的缺电子行为, TRE 变为正值, 具有芳香性, 而在 $C_{14}N_6$ 中完全缓和了缺电子行为, 恰好形成闭壳层结构, 因此 $C_{14}N_6$ 的 % TRE 值最大.

根据共轭回路理论^[28,29], 在稠环芳烃中, 各独立环对芳香性的贡献符合 Hückel 的 $4n+2$ 规则. C_{20} 中的碳原子被硼原子取代后, 使共享硼原子的 3 个五元环上的电子数由原来的 $(4n+1)$ 个电子变为反芳香性更强的 $4n$ 个电子的环, 即硼原子的取代使五元环的反芳香性更强, 从而对整个化合物的反芳香性贡献增大, TRE 值减小. 因此 $C_{16}B_4$ 和 $C_{14}B_6$ 的 % TRE 值比 C_{20} 的 % TRE 值小. 随着硼原子数的增加, 化合物的 % TRE 值减小. 氮原子取代后, 共享氮原子的 3 个五元环内的 π 电子数都变为 6 个, 形成了 $(4n+2)\pi$ 电子环体系, 有利于增强电子的离域化程度, 化合物的稳定性增强. 即原来做出反芳香性贡献的五元环氮原子取代后做出芳香性贡献, 引起化合物的 TRE 值增大. 取代的氮原子数增多时有利于 $(4n+2)\pi$ 电子环的形成, 因此 $C_{18}N_2$, $C_{16}N_4$ 和 $C_{14}N_6$ 的 % TRE 值比 C_{20} 的 % TRE 值大, 并且随着取代氮原子数的增多 TRE 值相应增大. 由表 1 可见, $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X=B, N; n=1,2,3,4$) 在 C_{20} 六价阴离子的等电子体时因形成闭壳层结构而具有很高的芳香性.

实际上, 在芳香性化合物中, π 电子在分子内所有可能路径上运动, 可获得额外的热力学稳定性^[33]. 因此, 芳香性来自于分子中电子运动的所有可能路径. 通常, 轮烯及其分子离子的电子数满足 $4n+2$ 规则时具有芳香性, 并在 NMR 上产生反磁性环电流, 而电子数满足 $4n$ 时具有反芳香性并在 NMR 上产生顺磁性环电流^[34,35]. 但对于多环化合物, 芳香性和反磁性之间的关系比较复杂. 因为分子中电子运动的所有路径都与化合物的芳香性和磁性有关. 在多环化合物中, 小的回路对整个分子芳香性的贡献比较大, 而大的回路对整个分子芳香性的贡献比较小^[36~43]. 但是对分子的磁性, 小的回路对整个分子磁性的贡献小, 而大的回路对整个分子磁性的贡献大^[36~43]. 对于富勒烯, 六元环产生反磁性环电流, 而五元环产生顺磁性环电流. $C_{60}(I_h)$ 的环电流是由 C_{60} 中各独立环产生的环电流和分子周围

环产生的反磁性环电流相互抵消的结果. 在 C_{20} 等小的富勒烯分子中, 赤道带产生的环电流不仅对分子笼中心 NICS 值的贡献很大, 而且对各独立环中心 NICS 值的贡献也很大. 但赤道带的大环对分子芳香性的贡献较小^[44,45]. 能产生反磁性环电流的化合物不一定是芳香性化合物. 如丁塔烯和双环 [6.2.0] 癸五烯虽然是反磁性化合物, 但 TRE 为负值预测为反芳香性化合物^[37,46]. 实际上, 它们也是反芳香性的. 另外, 反磁性和顺磁性都可存在于芳香性化合物中. 如环 [3.2.2] 吡嗪类具有反磁性, 而环 [3.3.3] 吡嗪类具有顺磁性较稳定的化合物. 研究表明, 这些化合物的 TRE 都为正值, 具有芳香性^[47]. 如果用 Hirsch 等^[7] 提出的 $2(n+1)^2$ 规则判断芳香性时, 由于富勒烯 C_{32} 的所有异构体和某些富勒烯阳离子, 例如 $C_{20}^{2+}(I_h)$, $C_{36}^{4+}(C_{2v})$, $C_{36}^{4+}(D_{2d})$, $C_{40}^{8+}(D_2)$, $C_{40}^{8+}(D_{5d})$ 和 $C_{60}^{10+}(I_h)$ 等服从该规则, 且 NICS 为很大的负值, 就会得到它们具有很高芳香性的错误结论. 实际上, 它们的 TRE 都为负值具有反芳香性^[48,49]. 众所周知, 富勒烯类是缺电子化合物, 是很强的电子受体, 都有得到电子形成负离子的倾向^[31,32]. 它们的负离子能与金属离子形成金属富勒烯. 迄今, 富勒烯类的阳离子还未被合成出来, 因此其稳定性应该比中性分子低, 阴离子的稳定性应该比中性分子高^[15].

化合物 **26** 和 **27** 是由五元环组成的, 可以看成是 C_{20} 的片断化合物. 化合物 **26** 和 **27** 及其二价阴离子 (化合物 **28** 和 **29**) 的电荷密度如图 2 所示.

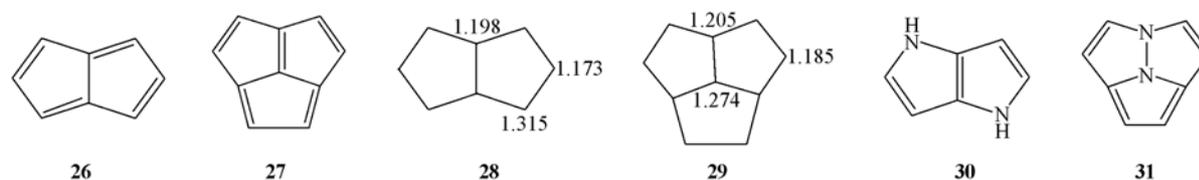


Fig. 2 Two kinds of pentagon segments of C_{20} , charge densities of their dianions and its nitrogen substituted compounds

根据拓扑电荷稳定性规则 (Topological charge stabilization rule, TCS)^[50,51], 化合物 **28** 和 **29** 的电荷密度最高的位置被氮或—NH—基团替换时, 可得到化合物 **30** 和 **31**. 它们分别是化合物 **28** 和 **29** 的等电子体. 化合物 **26**, **27**, **30** 和 **31** 及其分子离子的 TRE 和 % TRE 分别见表 2. 从表 2 可以看出, 化合物 **26** 和 **27** 的 TRE 为负值, 而它们的二价阴离子的 TRE 为正值, 具有芳香性. 化合物 **26** 和 **27** 是未被合成的反芳香性化合物. 但它们的二价阴离子已被合成出来^[52,53]. 化合物 **30** 和 **31** 的 TRE 都为正值, 因此具有芳香性. 实际上, 它们是早已被合成的较稳定的化合物^[54,55]. TRE 的符号和大小完全符合这些化合物的性质. 硼原子取代的上述片段化合物的合成还未见报道. 如果被硼原子取代, 各环上的电子不能满足 $4n+2$ 电子体系, 因此具有反芳香性. 这也证明我们上述观点的正确性. Jiang 等^[56] 提出富勒烯中的碳原子被杂原子取代服从 TCS 规则. Ewels^[57] 提出富勒烯分子中氮原子的取代违背 IPR 规则. TRE 方法对 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 的研究结果支持这些结论. 由表 1 的 NICS 值可看出, 用 B3LYP/6-31G* 方法时 NICS 值的变化范围在 $-51.3 \sim 19.5$ 之间, 用 B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G* 方法时 NICS 的变化范围在 $-53.3 \sim 18.4$ 之间. 两者的 NICS 值变化范围都非常大, 几乎没有规律可循, 不能说明其变化原因, 且与实验事实相矛盾. 但用 TRE 方法时, 不仅能说明芳香性的变化和大小, 而且得到的结果与实验事实完全吻合. 从上述结果可知, 化合物的芳香性不仅与化合物中总的 π 电子数有关, 而且与分子中的各独立环及其 π 电子运动的路径有关. 但无论是 NICS 判据还是 $2(n+1)^2$ 规则都忽视了芳香性化合物的这种本质. 因此在预测化合物芳香性及其大小时, 有时得不到可靠的结论. 只有单环化合物的反磁性芳香性是一致的^[58]. 因此 NICS 判据只适用于判断单环化合物的芳香

Table 2 TREs(β) and % TREs of compounds **26**, **27**, **30**, **31** and their molecular ions

Compound	TRE					% TRE				
	Charge		Charge			Charge		Charge		
	+2	+1	0	-1	-2	+2	+1	0	-1	-2
26	-0.478	-0.346	-0.215	0.124	0.464	-4.780	-3.399	-2.017	1.313	4.642
27	-0.818	-0.775	-0.732	-0.080	0.571	-6.238	-5.784	-5.330	-0.489	4.352
30	-0.364	0.011	0.385	0.186	-0.012	-2.649	0.067	2.783	1.341	-0.101
31	-0.234	0.132	0.498	0.192	-0.114	-1.406	0.795	2.996	1.123	-0.749

性和多环化合物的局部芳香性. 不能适用于多环化合物整体的芳香性. 而 $2(n+1)^2$ 规则只能适用于判断富勒烯反磁性的大小. 因此, 在 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 中, $C_{18}B_2$ 和 $C_{18}N_2$ 各异构体及 C_{20} 的 NICS 都是很大的负值, 所以它们是反磁性化合物, 但由于 TRE 都为负值, 所以它们是反芳香性化合物. 而 $C_{16}N_4$ 的所有异构体和 $C_{14}N_6$ 的部分异构体及 $C_{12}N_8(T_h)$ 的 NICS 值都是正值, 所以它们是顺磁性, 但 TRE 值都是正值, 所以是芳香性化合物. 虽然 HOMA (Harmonic oscillator model of aromaticity)^[59] 作为几何判据也是判断化合物芳香性的重要方法之一, 但该方法却不适用于离子型化合物. 从几何构型和分子的磁学性质的角度出发判断芳香性时, 这两种方法对分子几何的依赖性比较高^[60]. 实际上, 芳香性是能量的状态^[33], 所以 Heine 等^[61] 把芳香性化合物描述为: 在闭环中由电子运动的离域而在能量上获得有利的分子. 因此芳香性从能量的角度出发进行解释时才能得到比较令人满意的结果. 可见, TRE 方法是判断化合物芳香性的较完整的方法之一.

总之, NICS 方法并非总是判断化合物芳香性的可靠方法的结论已有报道^[14,40,48,49,60,62~65]. 本文对 $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) 的研究再次证明了这个结论.

参 考 文 献

- [1] Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya. . Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects[M], New York: Wiley-Interscience, 1994: 6—103
- [2] Schleyer P. R., Maeker C., Dransfeld A. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**(26): 6317—6318
- [3] Chen Z. F., Jiao H. J., Bühl M., *et al.* . Theor. Chem. Acc. [J], 2001, **106**: 352—363
- [4] Chen Z. F., King R. B. . Chem. Rev. [J], 2005, **105**(10): 3613—3642
- [5] Chen Z. F., Wannere S. C., Corminboeuf C., *et al.* . Chem. Rev. [J], 2005, **105**: 3842—3888
- [6] ZHANG Guo(张国), ZHANG Ming-Yu(张明瑜), SUN Chia-Chong(孙家钟). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(6): 1126—1129
- [7] Xu S. H., Zhang M. Y., Zhao. Y. Y., *et al.* . J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2006, **760**: 87—90
- [8] Xu S. H., Zhang M. Y., Zhao. Y. Y., *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 2006, **418**: 297—301
- [9] LIANG Yun-Xiao(梁云霄), SHUI Miao(水淼), LI Rong-Sheng(李榕生). Acta Phys. Chim. Sinica(物理化学学报) [J], 2007, **23**(10): 1647—1651
- [10] Hirsch A., Chen Z. F., Jiao H. J. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**: 3915—3917
- [11] Aihara J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1976, **98**(10): 2750—2758
- [12] Aihara J., Hosoya H. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1993, **66**: 1955—1958
- [13] Aihara J. . J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 1994, **311**: 1—8
- [14] Aihara J., Kanno H. . J. Phys. Chem. A [J], 2005, **109**: 3717—3721
- [15] Ablikim Kerim(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
- [16] Ablikim Kerim. Chinese J. Struct. Chem. (结构化学) [J], 2006, **25**(8): 940—946
- [17] Ablikim Kerim(阿布力克木·克热木). Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2007, **65**(9): 841—846
- [18] Tang M. H., Kerim A. . Chinese J. Chem. [J], 2008, **26**(1): 92—96
- [19] Trinajstić N. . Chemical Graph Theory, 2nd Ed. [M], Florida: CRC Press, 1992: 133—137
- [20] Van-Catledge F. A. . J. Org. Chem. [J], 1980, **45**: 4801—4802
- [21] Albertazzi E., Domene C., Fowler P. W., *et al.* . Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 1999, **1**: 2913—2918
- [22] Campbell E. E. B., Fowler P. W., Mitchell D., *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **250**: 544—548
- [23] Prinzbach H., Weiler A., Landenberger P. . Nature [J], 2000, **407**: 60—63
- [24] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. S., *et al.* . Nature [J], 1985, **318**: 162—163
- [25] Aihara J., Hosoya H. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1988, **61**: 2657—2659
- [26] Aihara J. . J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 [J], 1994: 971—974
- [27] Manoharan M., Balakrishnarajan M. M., Venuvanalingam P., *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 1994, **222**: 95—100
- [28] Herndon W. C., Ellzey M. L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1974, **96**(21): 6631—6642
- [29] Randić M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**(2): 444—450
- [30] Gutman I., Milun M., Trinajstić N. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**(6): 1692—1704
- [31] Fan M. Y., Lin Z. Y., Yang S. H. . J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 1995, **337**: 231—240
- [32] Miller G. J., Verkade J. G. . J. Math. Chem. [J], 2003, **33**(1): 55—79
- [33] Dewar M. J. S., de Llano C. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1969, **91**(4): 789—795

- [34] Haddon R. C. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1979, **101**(7): 1722—1728
- [35] Aihara J. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1980, **53**: 1163—1164
- [36] Aihara J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1979, **101**(20): 5913—5917
- [37] Aihara J. . Pure & Appl. Chem. [J], 1982, **54**: 1115—1128
- [38] Aihara J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1985, **107**(2): 298—302
- [39] Aihara J. , Horikawa T. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1983, **56**(6): 1853—1854
- [40] Aihara J. , Sumio O. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 2003, **76**(7): 1363—1364
- [41] Aihara J. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 2004, **77**(4): 651—659
- [42] Herndon W. C. , Ellzey M. L. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1974, **96**: 6631—6642
- [43] Randić M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**: 444—450
- [44] Pasquarello A. , Schlüter M. , Haddon R. C. . Phys. Rev. A [J], 1993, **47**: 1783—1789
- [45] Bühl M. . Chem. Eur. J. [J], 1998, **37**: 734—739
- [46] Aihara J. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1981, **54**(4): 1245—1246
- [47] Kurihara T. , Kerim A. , Ohta A. . J. Heterocyclic Chem. [J], 1994, **31**: 929—933
- [48] Aihara J. , Kanno H. . J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2005, **722**: 111—115
- [49] Aihara J. , Tamaribuchi T. . Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **374**: 104—109
- [50] Gimarc B. M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1983, **105**: 1979—1984
- [51] Gimarc B. M. , Ott J. J. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1986, **108**: 4298—4303
- [52] Katz T. J. , Rosenberger M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1962, **84**(5): 865—866
- [53] Lendvai T. , Friedl T. , Butenschon H. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1986, **25**: 719—720
- [54] Kumagai T. , Tanaka S. , Mukai T. . Tetrahedron Lett. [J], 1984, **25**: 5669—5672
- [55] Boekelheide V. , Fedoruk N. A. . Proc. Natl. Acad. Sci. USA [J], 1966, **55**: 1385—1387
- [56] Xu J. N. , Jiang Y. S. . J. Chem. Inf. Comput. Sci. [J], 1995, **35**: 214—216
- [57] Ewels C. P. . Nano Lett. [J], 2006, **6**(5): 890—895
- [58] Aihara J. , Ichikawa H. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1988, **61**(1): 223—228
- [59] Krygowski T. M. . J. Chem. Inf. Comput. Sci. [J], 1993, **33**: 70—78
- [60] Krygowski T. M. , Cyranski M. K. , Czarnocki Z. , *et al.* . Tetrahedron [J], 2000, **56**: 1783—1796
- [61] Heine T. , Schleyer P. v. R. , Corminboeuf C. , *et al.* . J. Phys. Chem. A [J], 2003, **107**: 6470—6475
- [62] Aihara J. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 2004, **77**(4): 101—102
- [63] Aihara J. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 2003, **76**(4): 103—105
- [64] Katritzky A. R. , Karelson M. , Slid S. , *et al.* . J. Org. Chem. [J], 1998, **63**: 5228—5231
- [65] Cuesta I. G. , Jartin R. S. , de-Meràs A. S. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2003, **119**: 5518—5526

Debate on the Aromaticity of Boron- or Nitrogen-Doped Fullerene C_{20}

Ablikim Kerim* , CHEN Jia-Li , Ablimit Abdukadir

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract Topological Resonance Energy (TRE) and Percentage Topological Resonance Energy (% TRE) methods were applied to all the boron- or nitrogen-fullerene $C_{20-2n}X_{2n}$ ($X = B, N; n = 1, 2, 3, 4$) isomers to investigate their aromaticity and compared with the Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) values. Our calculation results show that only $C_{16}N_4$, $C_{14}N_6$ and $C_{12}N_8$ isomers have aromaticity and others are antiaromatic. These results are not in agreement with the prediction of NICS. NICS values and $2(n+1)^2$ rule are not suitable for predicting the aromaticity for these compounds. Finally, the reason of the different results caused by the TRE method and NICS value are discussed.

Keywords Aromaticity; Fullerene; Topological Resonance Energy (TRE); Nucleus Independent Chemical Shift (NICS); C_{20}

(Ed. : Y, I)