

# $C_{50}(D_{5h})$ 衍生物-异质富勒烯 $C_{48}P_2$ 的 分子行为理论研究

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

**摘要** 用半经验的 AM1 和 MNDO 方法以及密度泛函 B3LYP/3-21G 方法对  $C_{50}(D_{5h})$  的衍生物  $C_{48}P_2$  的所有可能的异构体进行了系统的理论研究. 优化了稳定构型, 计算了生成热、HOMO-LUMO 能级差、NICS 值、红外光谱及电子光谱, 并与  $C_{48}X_2$  ( $X = B, N$ ) 的分子行为进行了比较. 计算结果表明: (1)  $C_{48}P_2$  的最稳定异构体是异构体  $C_{48}P_2-78$ , 该异构体对应于赤道位置六元环内的 1,4-取代产物; (2) 决定  $C_{48}P_2$  异构体稳定性的主要因素是碳笼的张力, 而稳定性和芳香性之间没有明显的相关性; (3) 相对较稳定的  $C_{48}P_2$  异构体的 HOMO-LUMO 能级差比  $C_{50}$  的 HOMO-LUMO 能级差大; (4) 计算出的红外光谱以及电子光谱可以供实验参考; 计算出的 NICS 值也可以用来表征  $C_{48}P_2$  各异构体. (5)  $C_{48}P_2$  与  $C_{48}X_2$  ( $X = B, N$ ) 具有相同的取代选择性规律及稳定性决定因素, 并且相对较稳定的异构体均具有比  $C_{50}$  本体大的 HOMO-LUMO 能级差.

**关键词** 异质富勒烯; 几何结构; 稳定性; 光谱

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)06-1219-08

异质富勒烯, 即指纯碳富勒烯中的一个或多个碳原子被其它原子取代后生成的富勒烯类物质. 多年来, 实验上用化学修饰方法、激光脉冲方法或电弧放电方法制备异质富勒烯已取得了很大进展<sup>[1,2]</sup>. 迄今, 已发现可以生成  $C_{60-x}B_x/C_{70-x}B_x$  ( $x = 1 \sim 2$ )<sup>[3,4]</sup>,  $C_{59}N/C_{69}N$ <sup>[5,6]</sup>,  $C_{58}BN$ <sup>[7,8]</sup>,  $C_{59}O$ <sup>[9]</sup>,  $C_{60-x}Si_x$ <sup>[10,11]</sup>,  $C_{59}P/C_{69}P$ <sup>[12]</sup>,  $C_{59}Ge/C_{69}As/C_{69}As$ <sup>[13]</sup> 及过渡金属原子取代的  $C_{59}M/C_{69}M$  ( $M = Pt, Fe, Co, Ni, Rh, Ir$ )<sup>[14]</sup> 等异质富勒烯. 实验方面的发现促进了理论方面的研究<sup>[15-18]</sup>. 这些理论研究将有助于实验方面相应异构体的合成与表征. 然而, 由于小富勒烯非常活泼而相对不稳定, 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<sup>[19]</sup>, 小富勒烯及其衍生物引起了人们的关注. 作为小富勒烯家族中的重要一员,  $C_{50}$  被预言可能是碳原子数小于 60 的最稳定富勒烯, 最近,  $C_{50}Cl_{10}$  的成功分离<sup>[20]</sup> 引发了人们对富勒烯  $C_{50}$  及其衍生物的兴趣.

本文对  $C_{50}$  的衍生物  $C_{48}P_2$  的所有可能异构体进行了系统的理论研究, 优化了其稳定构型, 计算了生成热、HOMO-LUMO 能级差、NICS 值、红外光谱及电子光谱等, 并与我们以前研究的 B 和 N 取代的  $C_{50}$  衍生物  $C_{48}B_2$  和  $C_{48}N_2$  的分子行为<sup>[16]</sup> 进行了比较.

## 1 计算方法

选择  $D_{5h}$  对称性的  $C_{50}$  作为构建  $C_{48}P_2$  异构体的初始构型. 对所有可能的  $C_{48}P_2$  异构体在 AM1<sup>[21]</sup> 和 MNDO<sup>[22]</sup> 水平上进行了不加任何对称性限制的构型优化, 并在两种半经验水平上进行了频率分析以确定所得异构体为势能面上的稳定点. 挑选了几个较稳定异构体在 B3LYP/3-21G<sup>[23]</sup> 水平上进行了构型优化及频率分析, 以进一步确定半经验结果的可靠性. 自 1996 年 Schleyer 等<sup>[24]</sup> 提出 NICS (Nucleus independent chemical shifts) 的概念以来, NICS 即被用作判断化合物芳香性的一个可靠标准. 本文在 HF/6-31G//AM1 水平上计算了最稳定的几种异构体的 NICS 值. 在 AM1 优化出的构型基础上用 ZINDO 方法<sup>[25]</sup> 计算了  $C_{48}P_2$  中最稳定异构体的电子光谱. 构型优化, 频率分析、NICS 值及电子光谱的计算用

收稿日期: 2008-04-01.

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, 主要从事量子化学计算和分子动力学模拟. E-mail: xxfang@nankai.edu.cn

Gaussian 03 程序<sup>[26]</sup>完成, 张力计算用 Haddon 教授提供的 POAV 程序<sup>[27]</sup>完成.

## 2 结果与讨论

选择  $D_{5h}$  对称性的  $C_{50}$  (图 1) 作为构建  $C_{48}P_2$  异构体的母体. 用两个 P 原子取代  $C_{50}$  上的两个碳原子有 78 种不同的方式. 这 78 种异构体按如下方式得到: 如图 1(B) 中  $C_{50}$  的拓扑结构所示,  $C_{50}$  中有 4 种不同的碳原子, 先将 50 个碳原子进行编号. 取代过程中, 第一个 P 原子取代每类碳原子的任一个, 即 1, 6, 11 和 21 位置的碳原子, 第二个 P 原子取代除第一个 P 原子以外的所有可能位置上的碳原子, 除去因对称性引起的相同能量的对映异构体, 共得到 78 种  $C_{48}P_2$  异构体. 78 种  $C_{48}P_2$  异构体的取代位置及生成热列于表 1 中.

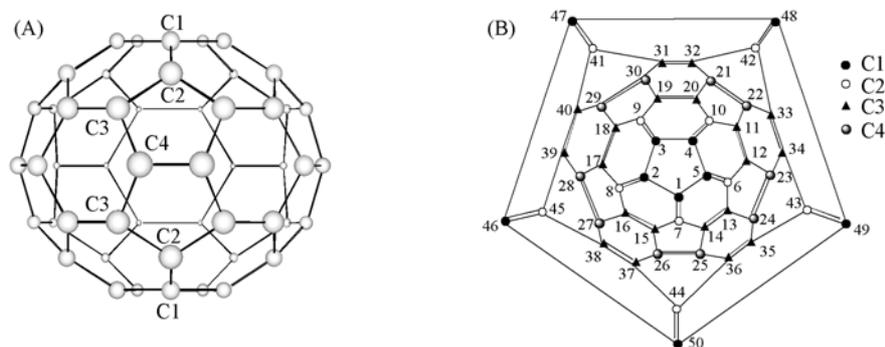


Fig. 1 Side view(A) and the schlegel diagram of  $C_{50}$  ( $D_{5h}$ ) (B) showing the numbering system to discuss the  $C_{48}P_2$  isomers

Table 1 AM1 and MNDO calculated heats of formation (HF, unit: Hartree), energy level<sup>a</sup> of frontier orbital (Hartree) and HOMO-LUMO gap<sup>a</sup> (eV) for the  $C_{48}P_2$  isomers, as well as the total energy (Hartree) of some representative isomers calculated at B3LYP/3-21g level<sup>b</sup>

Species	Substitution position	Bond	HF (AM1)	HF (MNDO)	HOMO	LUMO	$E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{eV}$
$C_{48}P_2$ -1	(1,2)(1,5)	C1—C1	1.5149	1.3075	-0.32811	-0.12943	5.40648
$C_{48}P_2$ -2	(1,3)(1,4)		1.5554	1.3238	-0.31926	-0.12704	5.23069
$C_{48}P_2$ -3	(1,7)	C1—C2	1.4601	1.2649	-0.32887	-0.12380	5.58036
$C_{48}P_2$ -4	(1,8)(1,6)		1.5414	1.3238	-0.29388	-0.15292	3.83580
$C_{48}P_2$ -5	(1,9)(1,10)		1.5155	1.3184	-0.31720	-0.13105	5.06551
$C_{48}P_2$ -6	(1,14)(1,15)	C1—C3	1.4981	1.2777	-0.32837	-0.11707	5.74990
$C_{48}P_2$ -7	(1,13)(1,16)		1.4896	1.2703	-0.32419	-0.12426	5.44050
$C_{48}P_2$ -8	(1,12)(1,17)		1.5211	1.2960	-0.32244	-0.12058	5.49301
$C_{48}P_2$ -9	(1,11)(1,18)		1.5344	1.3059	-0.32148	-0.12440	5.36294
$C_{48}P_2$ -10	(1,20)(1,19)		1.5264	1.2993	-0.32172	-0.12373	5.38770
$C_{48}P_2$ -11	(1,26)(1,25)	C1—C4	1.4640	1.2526	-0.32739	-0.11753	5.71071
$C_{48}P_2$ -12	(1,27)(1,24)		1.4791	1.2645	-0.32519	-0.12010	5.58091
$C_{48}P_2$ -13	(1,28)(1,23)		1.5189	1.2862	-0.32188	-0.12408	5.38253
$C_{48}P_2$ -14	(1,29)(1,22)		1.4845	1.2683	-0.32425	-0.12298	5.47696
$C_{48}P_2$ -15	(1,30)(1,21)		1.4943	1.2760	-0.32368	-0.12417	5.42907
$C_{48}P_2$ -16	(1,36)(1,37)	C1—C3	1.5038	1.2816	-0.32507	-0.11839	5.62418
$C_{48}P_2$ -17	(1,35)(1,38)		1.4958	1.2751	-0.32593	-0.11860	5.64186
$C_{48}P_2$ -18	(1,34)(1,39)		1.5140	1.2896	-0.32432	-0.12091	5.53519
$C_{48}P_2$ -19	(1,33)(1,40)		1.5317	1.3308	-0.28658	-0.15742	3.51470
$C_{48}P_2$ -20	(1,31)(1,32)		1.5219	1.2956	-0.32218	-0.12331	5.41165
$C_{48}P_2$ -21	(1,44)	C1—C2	1.5104	1.2896	-0.32083	-0.11950	5.47859
$C_{48}P_2$ -22	(1,43)(1,45)		1.5271	1.3027	-0.31839	-0.12844	5.16892
$C_{48}P_2$ -23	(1,41)(1,42)		1.5154	1.2930	-0.31723	-0.12433	5.24919
$C_{48}P_2$ -24	(1,50)	C1—C1	1.5296	1.3048	-0.32077	-0.12175	5.41573
$C_{48}P_2$ -25	(1,46)(1,49)		1.5172	1.2941	-0.32738	-0.11750	5.71125
$C_{48}P_2$ -26	(1,47)(1,48)		1.5452	1.3161	-0.32518	-0.12761	5.37627

Continued

Species	Substitution position	Bond	HF(AM1)	HF(MNDO)	HOMO	LUMO	$E_{LUMO-HOMO}/eV$
$C_{48}P_2$ -27	(6,7)(6,10)	C2—C2	1.4498	1.2382	-0.32852	-0.11507	5.80840
$C_{48}P_2$ -28	(6,8)(6,9)		1.5089	1.3034	-0.31866	-0.12843	5.17654
$C_{48}P_2$ -29	(6,13)(6,12)	C2—C3	1.5346	1.3195	-0.31827	-0.12416	5.28212
$C_{48}P_2$ -30	(6,14)(6,11)		1.4938	1.2751	-0.31892	-0.11562	5.53220
$C_{48}P_2$ -31	(6,15)(6,20)		1.4941	1.2737	-0.32166	-0.11059	5.74364
$C_{48}P_2$ -32	(6,16)(6,19)		1.4939	1.2729	-0.32019	-0.12251	5.37927
$C_{48}P_2$ -33	(6,17)(6,18)		1.5122	1.2893	-0.31497	-0.12417	5.19205
$C_{48}P_2$ -34	(6,24)(6,23)	C2—C4	1.4872	1.2698	-0.31750	-0.11983	5.37900
$C_{48}P_2$ -35	(6,25)(6,22)		1.4609	1.2498	-0.32493	-0.11112	5.81820
$C_{48}P_2$ -36	(6,26)(6,21)		1.4614	1.2503	-0.32237	-0.11278	5.70336
$C_{48}P_2$ -37	(6,27)(6,30)		1.4743	1.2609	-0.31835	-0.12040	5.38662
$C_{48}P_2$ -38	(6,28)(6,29)		1.4823	1.2669	-0.31712	-0.12425	5.24838
$C_{48}P_2$ -39	(6,35)(6,34)	C2—C3	1.4967	1.2761	-0.32070	-0.11438	5.61438
$C_{48}P_2$ -40	(6,36)(6,33)		1.5061	1.2840	-0.31801	-0.11805	5.44131
$C_{48}P_2$ -41	(6,37)(6,32)		1.5002	1.2788	-0.31863	-0.11612	5.51070
$C_{48}P_2$ -42	(6,38)(6,31)		1.4947	1.2743	-0.31945	-0.11424	5.58417
$C_{48}P_2$ -43	(6,39)(6,40)		1.5113	1.2879	-0.31686	-0.12280	5.28076
$C_{48}P_2$ -44	(6,43)	C2—C2	1.5329	1.3095	-0.31175	-0.13455	4.82197
$C_{48}P_2$ -45	(6,44)(6,42)		1.5030	1.2849	-0.31337	-0.12218	5.20266
$C_{48}P_2$ -46	(6,45)(6,41)		1.5226	1.3003	-0.31493	-0.13270	4.95884
$C_{48}P_2$ -47	(11,12)	C3—C3	1.5061	1.3005	-0.31846	-0.12179	5.35178
$C_{48}P_2$ -48	(11,13)(11,19)		1.5215	1.3116	-0.31606	-0.11948	5.34933
$C_{48}P_2$ -49	(11,14)		1.5109	1.2849	-0.31822	-0.11621	5.49710
$C_{48}P_2$ -50	(11,15)(11,17)		1.5279	1.3016	-0.30944	-0.12517	5.01436
$C_{48}P_2$ -51	(11,16)		1.5011	1.2771	-0.32150	-0.11206	5.69928
$C_{48}P_2$ -52	(11,18)		1.4894	1.2678	-0.32257	-0.11090	5.75996
$C_{48}P_2$ -53	(11,20)		1.4878	1.2658	-0.33247	-0.11703	5.86255
$C_{48}P_2$ -54	(11,22)	C3—C4	1.4498	1.2539	-0.33358	-0.12151	5.77085
$C_{48}P_2$ -55	(11,21)		1.5022	1.2829	-0.31258	-0.12478	5.11041
$C_{48}P_2$ -56	(11,23)		1.4865	1.2710	-0.31554	-0.11938	5.33791
$C_{48}P_2$ -57	(11,24)		1.4865	1.2688	-0.31874	-0.11670	5.49791
$C_{48}P_2$ -58	(11,25)		1.4918	1.2754	-0.31430	-0.12568	5.13273
$C_{48}P_2$ -59	(11,26)		1.4710	1.2555	-0.32105	-0.11484	5.61139
$C_{48}P_2$ -60	(11,27)		1.5023	1.2875	-0.30711	-0.13197	4.76591
$C_{48}P_2$ -61	(11,28)		1.4612	1.2478	-0.32586	-0.11047	5.86119
$C_{48}P_2$ -62	(11,29)		1.4952	1.2791	-0.30696	-0.12712	4.89381
$C_{48}P_2$ -63	(11,30)		1.4516	1.2400	-0.33133	-0.11280	5.94664
$C_{48}P_2$ -64	(11,31)(11,35)	C3—C3	1.5221	1.3016	-0.31105	-0.12579	5.04130
$C_{48}P_2$ -65	(11,32)		1.4844	1.2648	-0.32653	-0.11578	5.73493
$C_{48}P_2$ -66	(11,33)		1.5139	1.2919	-0.31354	-0.12041	5.25545
$C_{48}P_2$ -67	(11,34)		1.4695	1.2527	-0.33200	-0.11976	5.77547
$C_{48}P_2$ -68	(11,36)		1.5093	1.2838	-0.31875	-0.11633	5.50825
$C_{48}P_2$ -69	(11,37)(11,39)		1.5286	1.3029	-0.30493	-0.12706	4.84020
$C_{48}P_2$ -70	(11,38)		1.4991	1.2754	-0.31923	-0.11352	5.59778
$C_{48}P_2$ -71	(11,40)		1.4895	1.2678	-0.32541	-0.11193	5.80922
$C_{48}P_2$ -72	(21,22)	C4—C4	1.4650	1.2687	-0.32263	-0.11939	5.53057
$C_{48}P_2$ -73	(21,23)(21,29)		1.4603	1.2544	-0.31126	-0.12341	5.11177
$C_{48}P_2$ -74	(21,24)		1.4436	1.2361	-0.32341	-0.11527	5.66391
$C_{48}P_2$ -75	(21,25)(21,27)		1.4750	1.2669	-0.30428	-0.13621	4.57352
$C_{48}P_2$ -76	(21,26)		1.4324(-2497.8899) <sup>b</sup>	1.2271	-0.32624	-0.11258	5.81412
$C_{48}P_2$ -77	(21,28)		1.4224(-2497.8931) <sup>b</sup>	1.2193	-0.33198	-0.10831	6.08651
$C_{48}P_2$ -78	(21,30)		1.4060(-2497.9140) <sup>b</sup>	1.2069	-0.33264	-0.11374	5.95671
$C_{50}$			1.6274	1.4682	-0.31149	-0.12034	5.20157

*a.* HOMO, LUMO energies and HOMO-LUMO gaps are calculated using MNDO method; *b.* total energy calculated at B3LYP/3-21G level.

## 2.1 能量和稳定性

AM1 和 MNDO 水平上计算出的所有  $C_{48}P_2$  异构体的取代位置、生成热及前线轨道能级见表 1, 同时为清晰表达, 也在图 2 中给出了生成热. 由图 2 可见, AM1 和 MNDO 水平上各异构体的生成热呈平行关系, 说明这两种方法预测的异构体的相对稳定性顺序基本一致. 进一步, 用 B3LYP/3-21G 方法计算了 3 个最稳定异构体  $C_{48}P_2$ -76,  $C_{48}P_2$ -77 和  $C_{48}P_2$ -78 的总能量 (表 1), 结果表明该密度泛函方法和 2 种半经验方法预测的各异构体的相对稳定性顺序一致. 图 2 还表明, 对于一切异构体, 异构体  $C_{48}P_2$ -78 最稳定, 而这一异构体对应于赤道位置六元环中 1,4-取代的产物, 热力学稳定性仅次于异构体  $C_{48}P_2$ -78 的为异构体  $C_{48}P_2$ -77 和  $C_{48}P_2$ -76. 根据表 1 和图 2 还可以计算出最稳定异构体比最不稳定异构体的能量低 391.88 kJ/mol (AM1 水平上).

若仅考虑 1,2-加成和 1,4-加成, 因为  $D_{5h}$  对称性的  $C_{50}$  有 6 种不同的 C—C 键类型和 2 种六元环, 因此 1,2-取代方式有 6 种, 1,4-取代方式有 2 种. 按 1,2-和 1,4-取代方式形成的这 8 种  $C_{48}P_2$  异构体的生成热和取代位置列于表 2 中. 由表 2 可以看出, AM1 和 MNDO 方法计算结果一致, 表明 1,2-取代异

Table 2 AM1 and MNDO calculated heats of formation (kJ/mol) for 1,2- and 1,4- $C_{48}P_2$  isomers

Species	Isomer	Substitution position	AM1	MNDO
1,2-Substitution	$C_{48}P_2$ -1	(1,2)(1,5)	3973.68	3429.69
	$C_{48}P_2$ -3	(1,7)	3829.80	3317.79
	$C_{48}P_2$ -29	(6,13)(6,12)	4025.34	3460.96
	$C_{48}P_2$ -47	(11,12)	3950.52	3411.17
	$C_{48}P_2$ -54	(11,22)	3802.76	3288.99
	$C_{48}P_2$ -72	(21,22)	3842.72	3327.82
1,4-Substitution	$C_{48}P_2$ -27	(6,7)(6,10)	3802.76	3247.69
	$C_{48}P_2$ -78	(21,30)	3688.01	3165.60

Table 3 Strain  $\theta_p^2$  of each kind of carbon atom of  $C_{50}(D_{5h})$  based on AM1 optimized geometry

Atom	C1	C2	C3	C4
$\theta_p^2$	0.04015	0.04471	0.04808	0.07434

构体普遍比 1,4-取代异构体稳定性低. 虽然异构体  $C_{48}P_2$ -27 和  $C_{48}P_2$ -78 都对应于 1,4-取代产物 (P 原子分别取代的是 C2—C2 位置和 C4—C4 位置的碳原子), 但前者不及后者稳定. 这可能是 C2 类原子比 C4 类原子的张力小 (表 3), 相应地, 在 C2 位置取代比在 C4 位置取代释放的张力少的结果.

图 3 给出了  $C_{48}P_2$  异构体的生成热与磷原子取代位置的关系. 由图 3 可以看出, 2 个取代原子位于 C4—C4 位置的异构体的生成热普遍低于其它异构体的. 第二有利的取代位置是 C3—C4 位置, 次之为 C3—C3 位置. 仔细分析异构体的生成热和取代位置之间的关系可以看出, 2 个磷原子离赤道越近, 异构体的生成热越低, 化合物越稳定. 因此在赤道带的 C4—C4 位置取代比在其它位置取代形成的异构体稳定, 而两极区的 C1—C1, C1—C2 和 C2—C2 位置取代形成的异构体稳定性最差.

## 2.2 结构和张力

众所周知, 尽管富勒烯与其类似物的非平面共轭大分子临近碳原子的轨道间并非严格的彼此平

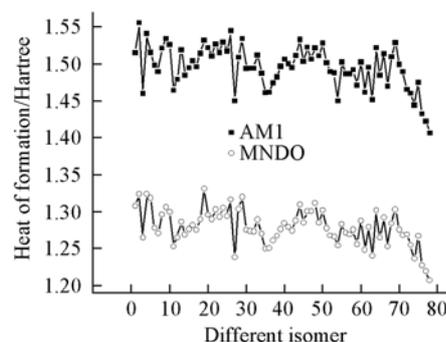


Fig. 2 Heats of formation for all possible 78  $C_{48}P_2$  isomers calculated at both AM1 and MNDO levels

The order of isomers is following the order listed in Table 1.

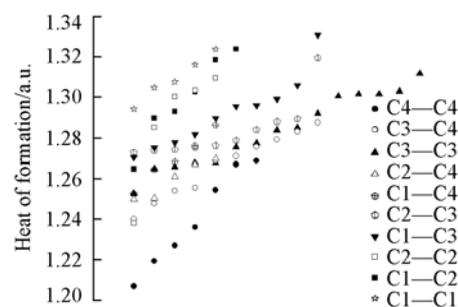


Fig. 3 Relationship between the MNDO heats of formation and different types of substitution positions for  $C_{48}P_2$  isomers

The ordering of isomers is following their heats of formation within each kind of substitution position.

行, 导致  $\pi$ - $\pi$  作用削弱, 但并没有完全破坏碳笼体系的环形离域和芳香性. 因此, 决定富勒烯及其类似物的反应活性和稳定性的主要因素应该是共轭特征和张力的<sup>[28,29]</sup>.

对于  $C_{50}$  本体, 从两极到赤道碳笼上的碳原子的张力呈现上升趋势, 位于赤道上的 C4 原子所具有的张力几乎是两极处 C1 原子的张力的 2 倍(表 3). 此外, 从  $C_{50}$  的拓扑图[图 1(B)]上可见, 两极区的六元环中的键长呈现出单双键交替. 有趣的是赤道位置的 [5,5] 双键使得整个分子成为一个大的  $\pi$  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  $C_{50}$  稳定和去稳定的两个相反的因素.

由于  $C_{50}$  本体上从 C1 到 C4 张力依次增加, 因此, 总体上随取代位置从两极移向赤道,  $C_{48}P_2$  相对于本体释放的张力依次增加, 这样, 各异构体的稳定性随取代位置从两极移向赤道而增强(图 3),  $C_4$  类原子上的张力最大, 因此它是杂原子的优先取代位置.

与  $C_{48}B_2$  和  $C_{48}N_2$  的情况类似<sup>[16]</sup>, 对于  $C_{48}P_2$ , 较稳定异构体的赤道带 [5,5] 双键也均变成了单键, 且形成了由 5 个类似苯环的六元环构成的赤道带结构; 而较不稳定的异构体也均基本保持了  $C_{50}$  本体单双键交替的共轭结构. 在此, 我们也主要讨论 2 个典型的异构体  $C_{48}P_2$ -72 和  $C_{48}P_2$ -78 的结构(图 4), 以说明张力和共轭效应对异构体稳定性的影响. 二者的取代位置均为 C4—C4, 且都具有  $C_{2v}$  对称性. 对于异构体  $C_{48}P_2$ -72, 其 2 个 P 原子取代一条 [5,5] 双键上的 2 个碳原子. 而异构体  $C_{48}P_2$ -78 则对应于赤道带六元环内的 1,4-取代, 是最稳定的异构体. 计算出的  $C_{48}P_2$ -72 和  $C_{48}P_2$ -78 的键长列于表 4.

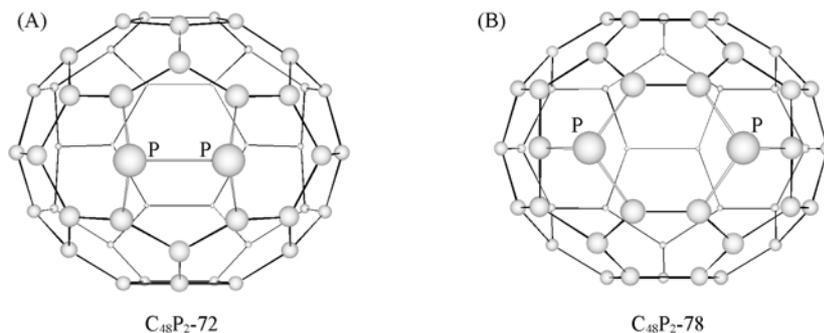


Fig. 4 MNDO optimized geometry of  $C_{48}P_2$ -72(A) and  $C_{48}P_2$ -78(B) isomers

从表 4 可以看出, 对于异构体  $C_{48}P_2$ -78, 2 个 P 原子在赤道带六元环中的 1,4-位置取代, 使赤道上所有的 [5,5] 双键由 0.1397 nm 伸长到 0.1487 ~ 0.1490 nm 而成为单键, 这必然释放碳笼赤道带的高张力. 而对于异构体  $C_{48}P_2$ -72, 由于 2 个 P 原子取代发生在赤道上的一条 [5,5] 双键上, 结果只是该双键发生了变化, 其它 4 条 [5,5] 双键仍然保持了原来的双键性质, 这样也保持了原来的高张力. 同时,  $C_{48}P_2$ -72 中的其它 C—C 键也各自保持了原来的单双键性质, 从而使得  $C_{48}P_2$ -72 异构体很好地保持了本体的共轭结构.

此外, 对于  $C_{48}P_2$ -78 异构体, 除了赤道上所有的 [5,5] 双键全部变成了单键, 其赤道位置六元环的键长也发生了重排: 除了取代原子所在的六元环的键长, 所有 C3—C3 类的双键由本体中的 0.1389 nm 伸长到  $C_{48}P_2$ -78 中的大约 0.1422 nm, 同时所有 C3—C4 类的单键则由 0.1485 nm 缩短到 0.1427 ~ 0.1435 nm 范围, 这样使得  $C_{48}P_2$ -78 的赤道带六元环的键长趋于均匀化, 这一由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<sup>[30]</sup>.

分析各  $C_{48}P_2$  异构体的稳定性和结构的关系可以看出, 与  $C_{48}B_2$  和  $C_{48}N_2$  一样<sup>[16]</sup>, 决定各  $C_{48}P_2$  异构体稳定性的主要因素仍是碳笼的张力, 尤其是碳笼赤道带的张力. 赤道带类似苯环的六元环结构的形成对异构体的稳定化作用似乎也不可忽略, 但是类似本体的单双键交替共轭结构的共轭效应对异构体的稳定化作用则不明显. 这与  $C_{60}$  和  $C_{70}$  及其衍生物的情况类似, 即它们稳定性及活性的驱动力主要是

Table 4 MNDO calculated bond length (nm) for  $C_{50}(D_{5h})$ ,  $C_{48}P_2$ -72 and  $C_{48}P_2$ -78 isomers

Bond type	Bond length/nm		
	$C_{50}$	$C_{48}P_2$ -72	$C_{48}P_2$ -78
C1—C1 [5,6]	0.1476	0.1470—0.1477	0.1461—0.1483
C1—C2 [6,6]	0.1404	0.1400—0.1416	0.1392—0.1407
C2—C3 [5,6]	0.1480	0.1475—0.1482	0.1457—0.1490
C3—C3 [6,6]	0.1389	0.1386—0.1390	0.1422—0.1423
C3—C4 [5,6]	0.1485	0.1484—0.1488	0.1427—0.1435
C4—C4 [5,5]	0.1397	0.1397—0.1398	0.1487—0.1490

张力<sup>[28]</sup>, 而与  $C_{36}$  和  $C_{40}$  等小碳笼及其衍生物的情况不同,  $C_{36}$  和  $C_{40}$  等小碳笼及其衍生物的稳定性和活性主要决定于共轭效应<sup>[31,32]</sup> 或决定于共轭效应和张力的共同作用<sup>[33,34]</sup>. 另一方面, 与  $C_{48}B_2$  和  $C_{48}N_2$  计算结果<sup>[16]</sup> 比较, 可以得出, B, N 和 P 等异质原子在  $C_{50}$  上的取代位置的选择性规律相同, 表明  $C_{50}$  取代衍生物的选择性规律与取代基基本无关.

### 2.3 芳香性

电子的离域程度通常用计算出的核孤立化学位移 (NICS) 值<sup>[24]</sup> 进行估算. NICS 被证明是判断体系芳香与否的可靠标准. 计算出的相对较稳定的  $C_{48}P_2$  异构体, 即异构体  $C_{48}P_2-54$ ,  $C_{48}P_2-72$ ,  $C_{48}P_2-74$ ,  $C_{48}P_2-76$ ,  $C_{48}P_2-77$  和  $C_{48}P_2-78$  的 NICS 值列于表 5.

Table 5 Calculated NICSs for the favored  $C_{48}P_2$  isomers and  $C_{50}$  at the GIAO-HF/6-31G//AMI level

Isomer	$C_{48}P_2-54$	$C_{48}P_2-72$	$C_{48}P_2-74$	$C_{48}P_2-76$	$C_{48}P_2-77$	$C_{48}P_2-78$	$C_{50}$
NICS	-12.8	-26.9	-23.5	-23.0	-19.9	-17.7	-28.8

根据 NICS 的定义, NICS 值越负表示体系的芳香性越强, 与  $C_{50}$  的 NICS 值 (HF/6-31G//AMI 水平上为 -28.8) 相比,  $C_{48}P_2$  异构体的 NICS 值不同程度地降低, 说明磷原子的介入不同程度的地破坏了本体的共轭结构, 影响了体系的电子离域程度. 与  $C_{48}N_2$  异构体的 NICS<sup>[16]</sup> 相比, 可以看出,  $C_{48}P_2$  异构体的芳香性相对弱一些, 这可能是磷原子比氮原子大, 使得磷原子与其它碳原子的共轭程度不及氮原子与其它碳原子的共轭程度高的结果. 值得注意的是,  $C_{48}P_2-78$  的芳香性远不如  $C_{48}P_2-72$  的强, 由前面关于各异构体结构的讨论很容易解释这一点:  $C_{48}P_2-72$  最大程度的保持了本体的共轭结构, 而  $C_{48}P_2-78$  则较大程度地破坏了本体的共轭结构. 由此说明,  $C_{48}X_2$  异构体的稳定性和芳香性之间没有明显的相关性. 张力最小的结构未必使得电子离域最有效, 电子离域程度高、芳香性强的体系未必更稳定. 本体固有的张力是决定各异构体稳定性的主要因素.

### 2.4 HOMO, LUMO 能级和 HOMO-LUMO 能级差

MNDO 方法计算出的  $C_{48}P_2$  各异构体的 HOMO, LUMO 能级以及 HOMO-LUMO 能级差已列于表 1 中, 为便于总结规律, 也将各数据示于图 5 中.

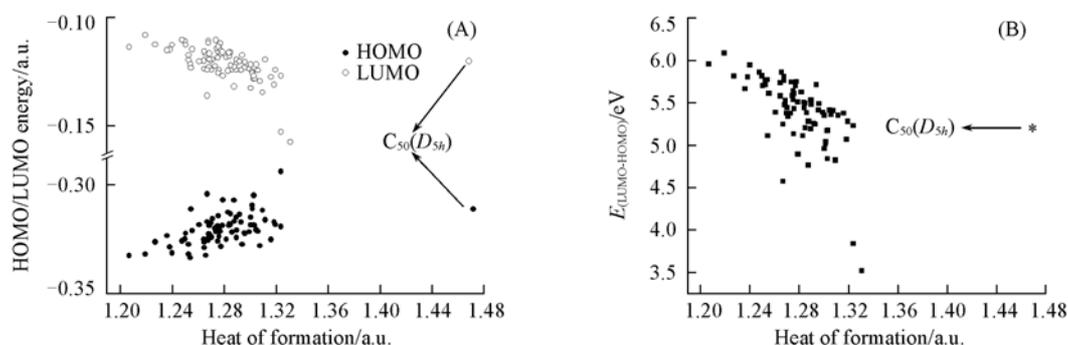


Fig. 5 Dependence of the HOMO, LUMO energy and HOMO-LUMO energy gap (B) on the heat of formation of  $C_{48}P_2$  calculated at MNDO level

\* Represents the HOMO-LUMO energy gap of  $C_{50}(D_{5h})$  in (B).

由图 5 可以看出, 磷取代对  $C_{50}$  的 HOMO 和 LUMO 能级都有所影响. 总的趋势是随异构体的生成热降低, HOMO 能级降低, LUMO 能级升高, HOMO-LUMO 能级差增大. 而较稳定异构体的 HOMO-LUMO 能级差比  $C_{50}$  的 HOMO-LUMO 能级差大, 表明相对较稳定的  $C_{48}P_2$  异构体中 HOMO 能级上的电子不易被激发到 LUMO 能级上.

另外, 异构体  $C_{48}P_2-4$  和  $C_{48}P_2-19$  的 HOMO-LUMO 能隙均很小 (低于 4.0 eV), 表明这两种异构体的 HOMO 能级上的电子容易被激发到 LUMO 能级上, 也许这两种异构体具有特殊的应用价值.

### 2.5 红外光谱和电子光谱

图 6 给出了 MNDO 水平上计算出的最稳定  $C_{48}P_2$  异构体, 即异构体  $C_{48}P_2-78$  的红外光谱. 由于半经验方法计算得出的频率通常比实验值高 10%~15%<sup>[35,36]</sup>, 因此图 6 所示频率均为乘以校正因子 0.89

后的值. 由图 6 可以看到,  $512\text{ cm}^{-1}$  处有一个较强的吸收, 这是碳笼两极的变形振动引起的.  $C_{48}P_2$ -78 异构体的特征吸收位于  $622$  和  $683\text{ cm}^{-1}$  处, 是 C—P, C=C 键伸缩振动和碳笼变形振动的结果;  $709\text{ cm}^{-1}$  处的吸收主要来源于 C—P 键的弯曲振动;  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于 C—C 键和碳笼骨架的弯曲振动;  $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  范围的吸收带是碳笼骨架弯曲振动的结果.

ZINDO 方法<sup>[25]</sup> 已经成功而广泛地用来研究各种分子的电子光谱, 在此应用 ZINDO 方法计算了  $C_{48}P_2$ -78 电子光谱, 其中采用 14 个最高占据轨道和 14 个最低空轨道形成的 196 个组态. 表 6 列出了吸收强度较大的跃迁位置 ( $\lambda$ ) 及相应吸收强度 ( $f$ ), 而从图 7 可以很直观地看到这一异构体的电子光谱特征.  $C_{48}P_2$ -78 的主要跃迁吸收位于  $916.7, 962.1, 244.4, 234.6, 226.6, 224.2, 219.6, 214.4$  和  $213.9\text{ nm}$  处.

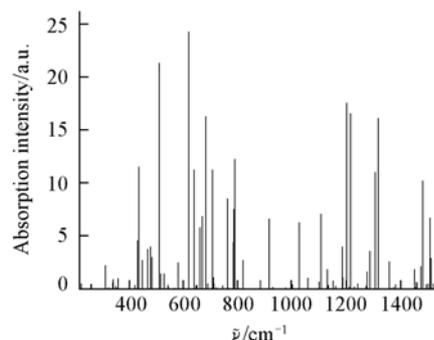


Fig. 6 Infrared vibrational spectra of the most stable  $C_{48}P_2$  isomer  $C_{48}P_2$ -78

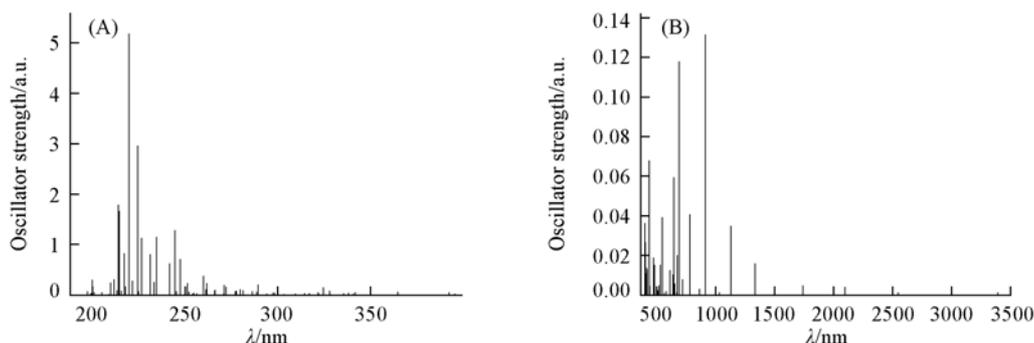


Fig. 7 Calculated electronic spectra of  $C_{48}P_2$ -78 by ZINDO method

(A)  $\lambda$  is below  $400\text{ nm}$ ; (B)  $\lambda$  is above  $400\text{ nm}$ .

Table 6 Major peaks in the electronic absorption spectra of the most stable isomer  $C_{48}P_2$ -78

$\lambda/\text{nm}$	$f$	$\lambda/\text{nm}$	$f$	$\lambda/\text{nm}$	$f$	$\lambda/\text{nm}$	$f$
1132.80	0.0350	551.80	0.0394	241.81	0.6313	219.64	5.1830
916.73	0.1315	435.71	0.0680	234.61	1.1468	214.36	1.6633
784.07	0.0407	401.16	0.0363	231.34	0.8148	213.85	1.7894
692.11	0.1179	247.41	0.7198	226.57	1.1338		
648.12	0.0593	244.40	1.2849	224.25	2.9616		

计算得到的红外光谱和电子光谱可为将来实验所得异构体的鉴别提供理论参考.

## 参 考 文 献

- [1] Tenne R. . Adv. Mater. [J], 1995, **7**: 965—995
- [2] Vostrowsky O. , Hirsch A. . Chem. Rev. [J], 2006, **106**: 5191—5207
- [3] Guo T. , Jin C. , Smally R. E. . J. Chem. Phys. [J], 1991, **95**: 4948—4950
- [4] CAO Bao-Peng (曹保鹏), ZHOU Xi-Huang (周锡煌), SHI Zu-Jin (施祖进), *et al.* . Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报) [J], 1997, **13**(3): 204—206
- [5] Yu R. , Zhan M. , Cheng D. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 1818—1819
- [6] Lamparth I. , Nuber B. , Schick G. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 1995, **34**(20): 2257—2259
- [7] Piechota J. , Byszewski P. , Jablonski R. , *et al.* . Fullerene Sci. Technol. [J], 1996, **4**(3): 491—507
- [8] Nakamura T. , Ishikawa K. , Goto A. , *et al.* . Diamond Relat. Mater. [J], 2003, **12**: 1908—1911
- [9] Christian J. F. , Wan Z. , Anderson S. L. . Chem. Phys. Lett. [J], 1992, **199**: 373—378
- [10] Kimura T. , Sugai T. , Shinohara H. . Chem. Phys. Lett. [J], 1996, **256**: 269—273
- [11] Ray C. , Pellarin M. , Lermé J. L. , *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 1998, **80**: 5365—5368
- [12] Möschel C. , Jansen M. , Anorg Z. . Allg. Chem. [J], 1999, **625**: 175—177

- [13] Ohtsuki T., Ohno K., Shiga K., *et al.* Phys. Rev. B[J], 1999, **60**: 1531—1534
- [14] Branz W., Billas I. M. L., Malinowski N., *et al.* J. Chem. Phys. [J], 1998, **109**: 3425—3430
- [15] Dong J., Jiang J., Wang Z. D., *et al.* Phys. Rev. B[J], 1995, **51**: 1977—1980
- [16] Xu X. F., Xing Y. M., Shang Z. F., *et al.* Chem. Phys. [J], 2003, **287**: 317—333
- [17] Matsubara M., Kortus J., Parlebas J. C., *et al.* Phys. Rev. Lett. [J], 2006, **96**: 155502-1—155502-4
- [18] CHEN Zhong-Fang(陈中方), MA Ke-Qin(马克勤), PAN Yin-Ming(潘荫明), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(12): 1921—1925
- [19] Piskoti C., Yarger J., Zettl, A. Nature[J], 1998, **393**: 771—774
- [20] Xie S. Y., Gao F., Lu X., *et al.* Science[J], 2004, **304**: 699—699
- [21] Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F. J. Am. Chem. Soc. [J], 1985, **107**: 3902—3909
- [22] Dewar M. J. S., Thiel W. J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**: 4899—4907
- [23] Becke A. D. J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**: 5648—5652
- [24] Schleyer P. V. R., Maerker C., Dransfeld A., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 6317—6318
- [25] Thompson M. A., Zerner M. C. J. Am. Chem. Soc. [J], 1991, **113**: 8210—8215
- [26] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* Gaussian 03, Revision C.01[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2004
- [27] Haddon R. C. Program POAV3, Release 3.0[CP], NT, March: AT & T Bell Laboratories, 1993
- [28] Haddon R. C. Science[J], 1993, **261**: 1545—1550
- [29] Schmalz T. G., Seitz W. A., Klein D. J., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1988, **110**: 1113—1127
- [30] Hedberg K., Hedberg L., Bühl M., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 5314—5320
- [31] YANG Zuo-Yin(杨作银), WANG Gui-Chang(王贵昌), SHANG Zhen-Feng(尚贞锋), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(9): 1539—1542
- [32] Yang Z. Y., Wang G. C., Shang Z. F., *et al.* J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2001, **549**: 243—251
- [33] YANG Xia(杨霞), Wang Gui-Chang(王贵昌), SHANG Zhen-Feng(尚贞锋), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(6): 1117—1121
- [34] Xu X. F., Shang Z. F., Wang G. C., *et al.* J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2002, **589—590**: 265—272
- [35] Dewar M. J. S., Ford G. P., McKee M. L., *et al.* J. Mol. Struct. [J], 1978, **43**: 135—138
- [36] Iwasa Y., Furudate T., Fukawa T., *et al.* Appl. Phys. A [J], 1997, **64**: 251—256

## Theoretical Studies on Molecular Behavior of $C_{50}(D_{5h})$ Derivative: Heterofullerene $C_{48}P_2$

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

**Abstract** A systematic investigation on all possible P-doped  $C_{50}(D_{5h})$  isomers  $C_{48}P_2$  was performed using the semiempirical methods AM1 and MNDO and density functional theory method B3LYP/3-21G. The equilibrium geometrical structures, heats of formation, HOMO-LUMO energy gaps, aromaticity, infrared vibrational spectrum and electronic absorption spectrum were studied. Further, the molecular behavior was compared with those of  $C_{48}X_2$  ( $X = B, N$ ). The results indicate that: (1) the isomer  $C_{48}P_2$ -78, which corresponds to 1,4-substitution in the six-membered ring located on the equator, is the most stable isomer for  $C_{48}P_2$ . (2) The driving force governing the stabilities of the present studied  $C_{48}P_2$  isomers is the strain being inherent in the  $C_{50}$  cage, while the stability doesn't correlate with the aromaticity. (3) The more stable  $C_{48}P_2$  isomers have larger HOMO-LUMO energy gap compared with  $C_{50}$ . (4) The vibrational spectra and electronic absorption spectra of these substituted fullerenes have been calculated, which could serve as a framework to interpret future experimental results. The computed nucleus independent chemical shifts(NICS) values also provide a basis for the possible characterization of these  $C_{48}P_2$  isomers. (5)  $C_{48}P_2$  and  $C_{48}X_2$  ( $X = B, N$ ) have the same rule of doping and governing force of stability, and larger HOMO-LUMO energy gap compared with  $C_{50}$ .

**Keywords** Heterofullerene; Geometrical structure; Stability; Spectrum

(Ed.: Y, I)