

The Study on the Aromaticity and Kinetic Stability of Heterofullerene C₂₆N₄

Aygun Mattursun, Ablikim Kerim*, Kamalbek Omar, Lutpulla Hushur

School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: ablikim.kerim@163.com

Received: May 22nd, 2017; accepted: Jun. 18th, 2017; published: Jun. 21st, 2017

Abstract

The aromaticity of heterofullerene C₂₆N₄ formed on the initial C₃₀ cage of D_{5h} symmetry have been systematically investigated by the topological resonance energy (TRE). The relationships between the stabilities of the C₂₆N₄ isomers and the sites where nitrogen atoms dope at the C₃₀ cage have been discussed. The kinetic stability of C₃₀(D_{5h}), C₂₆N₄ isomers were examined by the minimum bond resonance energy (min BRE) model. The min BRE model results show that kinetic instability of these compounds are closely related to the existence of highly reactive substructures in the molecule. Both the TRE and min BRE results show that the C₂₄N₄²⁻ isomers were found to not only have aromaticity but also have large kinetic stability.

Keywords

Aromaticity, Heterofullerene, Topological Resonance Energy, Bond Resonance Energy, C₂₆N₄

异质富勒烯C₂₆N₄的芳香性和动力学稳定性研究

阿依古里·买土送, 阿布力克木·克热木*, 卡玛勒别克·吾买尔, 鲁提夫拉·吾守尔

新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐市
Email: ablikim.kerim@163.com

收稿日期: 2017年5月22日; 录用日期: 2017年6月18日; 发布日期: 2017年6月21日

摘要

采用拓扑共振能(Topological Resonance Energy, TRE)方法对氮原子插入在C₃₀(D_{5h})异构体后形成的异质富勒烯的芳香性进行了研究, 分析了氮原子的取代位置和稳定性之间的关系, 解释了各种异构体的相

*通讯作者。

文章引用: 阿依古里·买土送, 阿布力克木·克热木, 卡玛勒别克·吾买尔, 鲁提夫拉·吾守尔. 异质富勒烯 C₂₆N₄ 的芳香性和动力学稳定性研究[J]. 有机化学研究, 2017, 5(2): 120-127. <https://doi.org/10.12677/jocr.2017.52016>

对稳定性。最后,用最小键共振能(Minimum Bond Resonance Energy, Min BRE)方法对 $C_{30}(D_{5h})$ 和 $C_{26}N_4$ 的动力学稳定性进行了研究。研究表明, $C_{30}(D_{5h})$ 在中性状态下,因TRE为负值具有反芳香性, $C_{26}N_4$ 所有异构体TRE为正值具有芳香性。Min BRE方法研究结果证明了 $C_{30}(D_{5h})$ 和 $C_{26}N_4$ 的动力学不稳定性与分子中具有较高反芳香性键直接有关。TRE和min BRE方法研究结果表明, $C_{26}N_4$ 各异构体在二价阴离子状态下不仅具有较高的芳香性而且也具有较高的动力学稳定性。

关键词

芳香性, 异质富勒烯, 拓扑共振能(TRE), 键共振能(BRE), $C_{26}N_4$

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自从1985年发现富勒烯以来,人们对富勒烯进行了大量的研究[1][2][3]。富勒烯的一个或多个碳原子被其它原子所取代而生成的物质通常称为异质富勒烯。1995年Mattay等[4]气相中检测到了 $C_{59}N^+$ 和 $C_{69}N^+$ 的质谱信号。同年,Wudl等[5]首次成功制备了 $C_{59}N$ 及其二聚体 $(C_{59}N)_2$ 。1996年Nuber等[6]合成并分离了 $(C_{59}N)_2$ 和 $(C_{69}N)_2$ 。近年来有关内嵌金属氮杂富勒烯的合成也有报道。1997年Wudl等[7]合成了 K_6C_{60} 的等电子体 $K_6C_{59}N$ 。2008年Zuo等[8]合成了二金属氮杂富勒烯 $M_2@C_{79}N$ ($M = Y, Tb$)。2009年Stevenson等[9]合成了三金属氮化物氮杂富勒烯 $La_3N@C_{79}N$ 。2010年Fu等[10]合成了二金属氮杂富勒烯 $Gd_2@C_{79}N$ 。2011年,Chen等[11]合成了第一个单金属氮杂富勒烯 $Y@C_{83}N$ 。

富勒烯 C_{30} 有3种异构体[12]。研究表明 C_{30} 的3种异构体(D_{5h}, C_{2v}, C_{2v}) [12]。其中能量最低者为具有 D_{5h} 结构的异构体[12]。由于 $C_{30}(D_{5h})$ 的结构不同于 C_{60} ,异构体 $C_{30}(D_{5h})$ 不符合五元环分离(non-IPR)规则[13],它们的稳定性比符合IPR规则的富勒烯 C_{60} 低。由于富勒烯分子中杂原子的介入,可能会改变富勒烯的结构和电子性质。 $C_{26}N_4$ 各异构体及其分子,离子的芳香性和动力学稳定性如何, $C_{26}N_4$ 与何价金属嵌入而形成的金属富勒烯是最稳定,尚未见任何研究报道。对于芳香性的判断,在理论上已有很多研究[14][15]。大量研究证明拓扑共振能(Topological Resonance Energy, TRE)方法是判定多环芳烃和富勒烯类化合物芳香性的较可靠的方法之一[16]-[21]。

本论文中,我们用TRE方法对 $C_{30}(D_{5h})$ 的不同位置被氮取代后产生的 $C_{26}N_4$ 各种异构体的中性分子和离子的芳香性进行了研究。然后,用最小键共振能(Minimum Bond Resonance Energy, Min BRE)方法[22][23][24]对它们的动力学稳定性进行了预测,并怎样把 $C_{26}N_4$ 稳定下来进行了探讨。

2. 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[16]-[21]。TRE的正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。BRE指的是某个指定的 π 键对整个分子的TRE的贡献[22]。Min BRE是指分子中的BRE值为最小的键,该键最不稳定,最易于发生化学反应[23][24]。因此,BRE方法是预测分子中不同类键化学反应性的指标之一。如果分子内具有min BRE值 $< -0.100\beta$ 的键,此类富勒烯在动力学上是非常不稳定[23][24]。研究表明,现已分离出来的富勒烯中,无论是中性分子还是阴离子,它们的min BRE值都大于 -0.100β [23][24]。Van-Catledge [25]估算了杂原子的参数。在计算TRE和BRE时,我们采用了以下参数: $h_N = 1.37$, $k_{C-N} = 0.89$ 。

3. 结果与讨论

3.1. $C_{26}N_4$ 及其分子离子的芳香性

$C_{30}(D_{5h})$ 异构体的平面结构如图 1 所示。

富勒烯 $C_{30}(D_{5h})$ 是由 12 个五元环和 5 个六元环构成。不服从独立五元环规则。 $C_{30}(D_{5h})$ 的平面结构如图 1 所示。 $C_{30}(D_{5h})$ 有 3 种类型的碳原子, 即 C1, C2 和 C3。为了便于比较, 我们对 3 种碳原子用不同的标号。第一类碳原子 C1 是三个五元环共用的顶点, 第二类碳原子 C2 是两个五元环与一个六元环共用的顶点, 第三类碳原子 C3 是一个五元环与两个六元环共用的顶点。 $C_{30}(D_{5h})$ 中的 5 个六元环被两个六元环和四个五元环包围。5 个六元环是完全等价的。 $C_{30}(D_{5h})$ 分子有四种不同的连接方式, C1 与 C1 连接记作 C1-C1, C1 与 C2 连接记作 C1-C2, C2 与 C3 连接记作 C2-C3, C3 与 C3 连接记作 C3-C3。其中 C1-C1 类和 C1-C2 类原子形成 5/5 键, C2-C3 类原子形成 5/6 键, 而 C3-C3 类原子形成 6/6 键。这 4 种键的 BRE 值列在表 1 中。从表 1 可以看出, 所有键的 BRE 都为负值, 很不稳定, 对整个化合物作出反芳香性的贡献。根据 BRE 值我们可以预测这四种键的稳定性顺序为 $7-18 > 6-7 > 1-8 > 1-2$ 。

以 $C_{30}(D_{5h})$ 为母体构建异质富勒烯 $C_{26}N_4$ 异构体时, N 原子分别取代 3 种不同类碳原子, N 原子取代 $C_{30}(D_{5h})$ 上所有可能的位置除去因对称性引起的相同能量的同种异构体后, 我们抽取 $C_{26}N_4$ 的 79 种异构体。这些异构体从中性分子到二价阴离子状态的 TRE 值分别列在表 2 中。

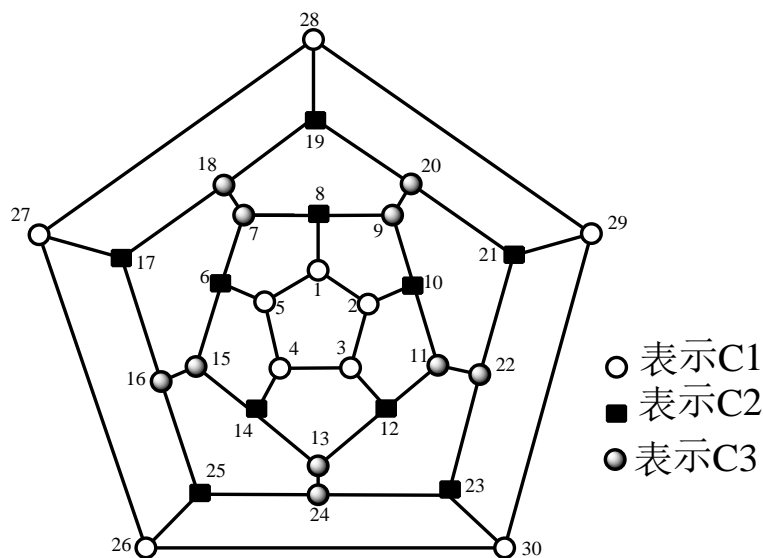


Figure 1. Schlegel diagram of $C_{30}(D_{5h})$ isomer
图 1. $C_{30}(D_{5h})$ 异构体的 Schlegel 图

Table 1. BREs (β) of $C_{30}(D_{5h})$
表 1. $C_{30}(D_{5h})$ 的 BRE 值(β)

No.	键	键类型	BRE
1	1-2	5/5	-0.4538
2	1-8	5/5	-0.4086
3	6-7	5/6	-0.2812
4	7-18	6/6	-0.1967

Table 2. TRE(β) of all possible $C_{26}N_4$ isomers
表 2. $C_{26}N_4$ 各种可能异构体以及分子离子的 TRE(β)

No.	取代位置	碳原子类型	Charge			No.	取代位置	碳原子类型	Charge		
			0	-1	-2				0	-1	-2
1	1,3,26,28	C1-C1-C1-C1	0.743	1.258	1.773	41	6,8,21,25	C2-C2-C2-C2	0.622	1.127	1.631
2	1,3,26,29	C1-C1-C1-C1	0.820	1.294	1.768	42	6,10,17,21	C2-C2-C2-C2	0.680	1.175	1.670
3	1,3,28,30	C1-C1-C1-C1	0.755	1.264	1.774	43	6,10,17,23	C2-C2-C2-C2	0.645	1.155	1.665
4	1,4,26,28	C1-C1-C1-C1	0.820	1.292	1.765	44	6,10,19,23	C2-C2-C2-C2	0.672	1.163	1.654
5	2,3,26,27	C1-C1-C1-C1	0.831	1.303	1.775	45	6,8,16,17	C2-C2-C3-C2	0.531	1.019	1.507
6	2,3,26,28	C1-C1-C1-C1	0.803	1.289	1.774	46	6,8,16,19	C2-C2-C3-C2	0.498	1.019	1.540
7	2,3,26,29	C1-C1-C1-C1	0.815	1.293	1.771	47	6,8,16,21	C2-C2-C3-C2	0.543	1.045	1.547
8	2,3,26,30	C1-C1-C1-C1	0.792	1.275	1.759	48	6,8,16,23	C2-C2-C3-C2	0.552	1.055	1.558
9	2,4,26,27	C1-C1-C1-C1	0.830	1.303	1.775	49	6,8,16,25	C2-C2-C3-C2	0.499	1.015	1.531
10	2,4,26,29	C1-C1-C1-C1	0.755	1.264	1.774	50	6,8,16,18	C2-C2-C3-C3	0.483	0.996	1.508
11	1,2,6,8	C1-C1-C2-C2	0.593	1.118	1.643	51	6,8,16,20	C2-C2-C3-C3	0.399	0.940	1.482
12	1,2,6,10	C1-C1-C2-C2	0.607	1.142	1.678	52	6,8,16,22	C2-C2-C3-C3	0.476	0.971	1.466
13	1,2,6,12	C1-C1-C2-C2	0.686	1.199	1.712	53	6,8,16,24	C2-C2-C3-C3	0.397	0.938	1.480
14	1,2,6,14	C1-C1-C2-C2	0.699	1.199	1.698	54	6,7,16,17	C2-C3-C3-C2	0.398	0.911	1.423
15	1,3,6,8	C1-C1-C2-C2	0.669	1.168	1.666	55	6,7,16,19	C2-C3-C3-C2	0.416	0.919	1.423
16	1,3,6,10	C1-C1-C2-C2	0.652	1.172	1.692	56	6,7,16,21	C2-C3-C3-C2	0.435	0.926	1.417
17	1,3,6,12	C1-C1-C2-C2	0.593	1.138	1.682	57	6,7,16,23	C2-C3-C3-C2	0.415	0.915	1.416
18	1,3,6,14	C1-C1-C2-C2	0.555	1.105	1.655	58	6,7,16,25	C2-C3-C3-C2	0.373	0.856	1.339
19	1,2,6,7	C1-C1-C2-C3	0.600	1.094	1.588	59	6,9,16,17	C2-C3-C3-C2	0.477	0.968	1.459
20	1,2,6,9	C1-C1-C2-C3	0.589	1.085	1.581	60	6,9,16,19	C2-C3-C3-C2	0.494	0.991	1.488
21	1,2,6,11	C1-C1-C2-C3	0.595	1.099	1.603	61	6,9,16,21	C2-C3-C3-C2	0.499	0.998	1.496
22	1,2,6,13	C1-C1-C2-C3	0.571	1.094	1.617	62	6,9,16,23	C2-C3-C3-C2	0.488	0.984	1.481
23	1,2,6,15	C1-C1-C2-C3	0.525	1.061	1.597	63	6,9,16,25	C2-C3-C3-C2	0.464	0.953	1.442
24	1,3,6,7	C1-C1-C2-C3	0.494	1.031	1.568	64	6,7,16,18	C2-C3-C3-C3	0.335	0.828	1.320
25	1,3,6,9	C1-C1-C2-C3	0.481	1.032	1.583	65	6,7,16,20	C2-C3-C3-C3	0.265	0.747	1.229
26	1,3,6,11	C1-C1-C2-C3	0.590	1.088	1.586	66	6,7,16,22	C2-C3-C3-C3	0.251	0.782	1.312
27	1,3,6,13	C1-C1-C2-C3	0.598	1.092	1.585	67	6,7,16,24	C2-C3-C3-C3	0.341	0.840	1.338
28	1,3,6,15	C1-C1-C2-C3	0.612	1.107	1.601	68	6,9,16,18	C2-C3-C3-C3	0.378	0.874	1.369
29	6,8,10,12	C2-C2-C2-C2	0.557	1.086	1.615	69	6,9,16,20	C2-C3-C3-C3	0.397	0.872	1.346
30	6,8,10,17	C2-C2-C2-C2	0.560	1.085	1.611	70	6,9,16,22	C2-C3-C3-C3	0.367	0.850	1.334
31	6,8,10,19	C2-C2-C2-C2	0.614	1.100	1.586	71	6,9,16,24	C2-C3-C3-C3	0.405	0.900	1.395
32	6,8,10,23	C2-C2-C2-C2	0.604	1.111	1.617	72	9,11,26,27	C3-C3-C1-C1	0.544	1.025	1.507
33	6,8,12,17	C2-C2-C2-C2	0.615	1.121	1.627	73	9,11,13,15	C3-C3-C3-C3	0.317	0.848	1.379
34	6,8,12,21	C2-C2-C2-C2	0.643	1.139	1.634	74	9,11,13,18	C3-C3-C3-C3	0.276	0.772	1.268
35	6,8,12,23	C2-C2-C2-C2	0.660	1.152	1.643	75	9,11,13,20	C3-C3-C3-C3	0.204	0.720	1.235
36	6,8,17,19	C2-C2-C2-C2	0.532	1.035	1.539	76	9,11,13,22	C3-C3-C3-C3	0.258	0.719	1.179
37	6,8,17,21	C2-C2-C2-C2	0.635	1.127	1.618	77	9,11,15,16	C3-C3-C3-C3	0.300	0.783	1.267
38	6,8,17,23	C2-C2-C2-C2	0.627	1.124	1.622	78	9,11,15,18	C3-C3-C3-C3	0.207	0.703	1.199
39	6,8,17,25	C2-C2-C2-C2	0.539	1.057	1.574	79	9,11,15,20	C3-C3-C3-C3	0.184	0.708	1.232
40	6,8,21,23	C2-C2-C2-C2	0.598	1.102	1.606	80	$C_{30}(D_{5h})$		-0.875	-0.605	-0.336

从表 2 可以看出, $C_{30}(D_{5h})$ 在中性状态下 TRE 为负值, 可以预测为具有反芳香性。当 $C_{30}(D_{5h})$ 被 N 原子取代后, 所有化合物的 TRE 值都比 $C_{30}(D_{5h})$ 的 TRE 值大。即 $C_{30}(D_{5h})$ 中四个碳原子被四个 N 原子取代后, 具有较大的稳定化作用。从表 2 可以看出, 四个 N 原子都取代在 C1 类碳原子后形成的异构体的稳定性最大。四个 N 原子都取代在 C2 类碳原子后形成的异构体的稳定性居中。四个 N 原子分别取代在 C3 类碳原子的异构体的稳定性最低。对富勒烯来说, 六元环内具有 $4n + 2$ 电子而对整个化合物做出芳香性的贡献; 五元环内具有 $4n + 1$ 电子而对整个化合物做出反芳香性的贡献。N 原子给共轭体系提供两个电子。由于 C1 是三个五元环共用的顶点, 当 N 原子取代 C1 类碳原子时有利于三个五元环内形成具有 $4n + 2$ 个电子结构体系的“子结构”, 电子的离域性增大最终引起整个化合物芳香性的增强。由于 C2 类碳原子是两个五元环和一个六元环共用的顶点, 当 N 原子取代 C2 类碳原子时两个五元环内形成具有 $4n + 2$ 个电子结构体系的“子结构”, 同样有利于化合物芳香性的增强。由于 C3 类碳原子是一个五元环和两个六元环共用的顶点, 当 N 原子取代 C3 类碳原子时在五元环内形成具有 $4n+2$ 个电子结构体系的“子结构”, 引起整个化合物芳香性的增强。因此, N 原子取代在 C3 类碳原子的异构体的稳定性比 N 原子分别取代在 C1 类和 C2 碳原子的异构体的稳定性低。

从表 2 可以看出, $C_{30}(D_{5h})$ 和 $C_{26}N_4$ 变成阴离子时化合物的 TRE 值增加。随着阴离子电荷的增大, 芳香性也增强。富勒烯类是缺电子化合物[26]。Hückel 分子轨道计算结果表明, 在中性状态下, $C_{30}(D_{5h})$ 得到 6 个电子时才形成闭壳层结构[26]。通常, 分子的成键或非成键轨道被电子填满形成闭壳层电子结构时, 化合物具有最强的芳香性[27]。对 $C_{30}(D_{5h})$ 和 $C_{26}N_4$ 而言, 随着获得电子填满空的成键轨道变成分子阴离子时, TRE 值也相应地增大。 $C_{26}N_4$ 分子得到电子后稳定性的变化与 TRE 值的变化非常吻合。

3.2. $C_{26}N_4$ 异构体分子离子的动力学稳定性

芳香性与化合物的热力学稳定性直接有关。某一个化合物能否合成不仅与其热力学稳定性有关, 而且也与该化合物的动力学稳定性有关。很多富勒烯分子只在气相中瞬间被观测, 但迄今已分离得到的物种却非常有限。这表明富勒烯类的热力学稳定性和动力学稳定性也有着明显的区别。就动力学稳定性而言, 我们所指的动力学稳定性是抵御所有可能的化学反应和分解反应的能力。即, 被分离富勒烯分子中 min BRE 值必须大于 -0.100β [22] [23] [24]。下面我们用 min BRE 方法研究了 $C_{26}N_4$ 分子离子的动力学稳定性。 $C_{30}(D_{5h})$ 和 $C_{26}N_4$ 及其各异构体的 min BRE 值列在表 3 中。Min BRE 值小于 -0.100β 的键用下划线表示。

从表 3 中可以看出, 在中性状态时, 由于在 $C_{26}N_4$ 各异构体中具有反芳香性的键, 并且 min BRE 值小于 -0.100β 。理论上预测为 $C_{26}N_4$ 各异构体在中性状态下动力学上都不稳定。虽然在中性状态下 $C_{26}N_4$ 全部异构体的 TRE 为正值而具有芳香性, 但由于分子内仍存在 min BRE 值小于 -0.100β 键, 所以动力学上还是不稳定。因此可以预测, $C_{26}N_4$ 各异构体在中性状态下不能稳定存在。在 -1 价时除了 17, 18, 23, 24, 25, 57, 58, 65, 66, 67, 75, 78 和 79 之外, 其它异构体的 min BRE 值 $> -0.100\beta$ 。但, 它们的 min BRE 值接近于 -0.100β 。因此, 在 -1 价时所有异构体的动力学稳定性并不高。在 -2 价时全部异构体的 min BRE 值 $> -0.100\beta$, 并且基本上为正值, 具有很高的动力学稳定性。据表 3 所示, 在 $C_{26}N_4$ 所有异构体中, 在中性状态下 min BRE 的键都集中在 C1-C1 类和 C1-C2 类原子的 5/5 键上。因此, 5/5 键在中性状态下, 它们是最不稳定的“子结构”, 是降低整个分子稳定性的最主要因素之一。在 -2 价时所有异构体的 min BRE 为正值, 没有对整个分子作出反芳香性贡献的键。因此, 可以预测 $C_{26}N_4$ 异构体在 -2 价状态下, 它们不仅具有热力学稳定性, 而且也有很高的动力学稳定性。即, $C_{26}N_4$ 各异构体的动力学稳定性主要与金属传递给 $C_{26}N_4$ 的电子数量有关。理论上预测, 只有当金属的 2 个电子传递到 $C_{26}N_4$ 分子时, 才会以 $M^{2+}@C_{26}N_4^{2-}$ 的形式稳定下来。这可能是金属的 2 个电子传递到 $C_{26}N_4$ 的空轨道, 使 $C_{26}N_4$ 轨道

Table 3. Min BRE (β) of all possible $C_{26}N_4$ isomers^{a)}
表 3. $C_{26}N_4$ 的中性分子及分子离子的 min BRE 值^{a)}

No.	取代位置	Charge			No.	取代位置	Charge		
		0	-1	-2			0	-1	-2
1	1,3,26,28	<u>-0.3386</u> (4,5)	-0.0468 (6,15)	0.1655 (6,7)	41	6,8,21,25	<u>-0.3607</u> (1,5)	-0.0533 (1,5)	0.1413 (16,25)
2	1,3,26,29	-0.2640 (5,6)	0.0027 (5,6)	0.1671 (6,7)	42	6,10,17,21	<u>-0.3732</u> (3,4)	-0.0485 (3,4)	0.1174 (6,7)
3	1,3,28,30	<u>-0.3590</u> (4,5)	-0.0446 (4,5)	0.1634 (6,7)	43	6,10,17,23	<u>-0.3823</u> (1,2)	-0.0568 (1,2)	0.125 (6,15)
4	1,4,26,28	<u>-0.3308</u> (29,30)	-0.0460 (21,22)	0.1385 (3,4)	44	6,10,19,23	<u>-0.3468</u> (4,5)	-0.0376 (4,5)	0.1430 (6,7)
5	2,3,26,27	<u>-0.2453</u> (1,8)	-0.0257 (7,8)	0.1701 (8,9)	45	6,8,16,17	<u>-0.3760</u> (3,4)	-0.0637 (29,30)	0.1005 (6,15)
6	2,3,26,28	<u>-0.2750</u> (29,30)	-0.0391 (6,7)	0.1742 (16,17)	46	6,8,16,19	<u>-0.4191</u> (3,4)	-0.0760 (3,4)	0.1160 (6,7)
7	2,3,26,29	<u>-0.2876</u> (17,27)	-0.0208 (6,7)	0.1680 (16,17)	47	6,8,16,21	<u>-0.3879</u> (3,4)	-0.0584 (3,4)	0.1065 (6,7)
8	2,3,26,30	<u>-0.3035</u> (19,28)	-0.0399 (19,20)	0.1637 (6,7)	48	6,8,16,23	<u>-0.3619</u> (4,5)	-0.0556 (1,5)	0.1149 (6,7)
9	2,4,26,27	<u>-0.2684</u> (1,5)	-0.0227 (22,23)	0.1557 (8,9)	49	6,8,16,25	<u>-0.3836</u> (1,5)	-0.0667 (28,29)	0.1132 (6,7)
10	2,4,26,29	<u>-0.3590</u> (1,5)	-0.0446 (1,5)	0.1634 (6,15)	50	6,8,16,18	<u>-0.3584</u> (26,30)	-0.0627 (29,30)	0.0867 (6,15)
11	1,2,6,8	<u>-0.4280</u> (29,30)	-0.0846 (29,30)	0.1352 (6,7)	51	6,8,16,20	<u>-0.4471</u> (23,30)	-0.0923 (1,5)	0.1074 (6,7)
12	1,2,6,10	<u>-0.4599</u> (26,30)	-0.0978 (26,30)	0.1319 (6,7)	52	6,8,16,22	<u>-0.3747</u> (3,4)	-0.0543 (3,4)	0.1146 (6,7)
13	1,2,6,12	<u>-0.3854</u> (28,29)	-0.0611 (28,29)	0.1362 (11,12)	53	6,8,16,24	<u>-0.4535</u> (3,4)	-0.0915 (29,30)	0.1005 (13,14)
14	1,2,6,14	<u>-0.3835</u> (29,30)	-0.0607 (29,30)	0.1487 (6,7)	54	6,7,16,17	<u>-0.3840</u> (3,4)	-0.0831 (3,4)	0.0884 (6,15)
15	1,3,6,8	<u>-0.3786</u> (29,30)	-0.0583 (29,30)	0.1350 (6,7)	55	6,7,16,19	<u>-0.3658</u> (2,3)	-0.0711 (3,4)	0.0909 (19,20)
16	1,3,6,10	<u>-0.3863</u> (26,30)	-0.0623 (26,30)	0.1232 (6,7)	56	6,7,16,21	<u>-0.3378</u> (3,4)	-0.0956 (17,18)	0.0931 (6,15)
17	1,3,6,12	<u>-0.4832</u> (28,29)	<u>-0.1090</u> (28,29)	0.1245 (6,7)	57	6,7,16,23	<u>-0.3692</u> (19,28)	<u>-0.1045</u> (17,18)	0.0850 (6,15)
18	1,3,6,14	<u>-0.4773</u> (28,29)	<u>-0.1089</u> (28,29)	0.1373 (6,7)	58	6,7,16,25	<u>-0.3825</u> (28,29)	<u>-0.1086</u> (17,18)	0.0687 (17,18)
19	1,2,6,7	<u>-0.3776</u> (28,29)	-0.0715 (17,18)	0.1093 (16,17)	59	6,9,16,17	<u>-0.3985</u> (29,30)	-0.0756 (29,30)	0.0890 (6,7)
20	1,2,6,9	<u>-0.3905</u> (28,29)	-0.0671 (28,29)	0.1282 (6,7)	60	6,9,16,19	<u>-0.3573</u> (3,4)	-0.0561 (3,4)	0.0942 (6,7)
21	1,2,6,11	<u>-0.1005</u> (29,30)	-0.0710 (29,30)	0.1171 (23,24)	61	6,9,16,21	<u>-0.3668</u> (3,4)	-0.0521 (29,30)	0.0910 (6,7)
22	1,2,6,13	<u>-0.4456</u> (26,30)	-0.0924 (26,30)	0.1117 (16,25)	62	6,9,16,23	<u>-0.3724</u> (28,29)	-0.0605 (28,29)	0.0959 (6,7)
23	1,2,6,15	<u>-0.4587</u> (26,30)	<u>-0.1028</u> (26,30)	0.0966 (16,17)	63	6,9,16,25	<u>-0.3973</u> (28,29)	-0.0725 (28,29)	0.0945 (6,7)
24	1,3,6,7	<u>-0.4760</u> (28,29)	<u>-0.1103</u> (28,29)	0.1012 (17,18)	64	6,7,16,18	<u>-0.3622</u> (21,29)	-0.0691 (2,10)	0.0312 (8,9)
25	1,3,6,9	<u>-0.5116</u> (28,29)	<u>-0.1255</u> (28,29)	0.1211 (6,7)	65	6,7,16,20	<u>-0.3452</u> (27,28)	<u>-0.1462</u> (17,18)	0.0393 (8,9)
26	1,3,6,11	<u>-0.3967</u> (29,30)	-0.0698 (29,30)	0.1245 (20,21)	66	6,7,16,22	<u>-0.4451</u> (19,28)	<u>-0.1299</u> (17,18)	0.0777 (17,18)
27	1,3,6,13	<u>-0.3856</u> (26,30)	-0.0656 (26,30)	0.1207 (6,7)	67	6,7,16,24	<u>-0.3485</u> (2,3)	<u>-0.1098</u> (17,18)	0.0868 (6,15)
28	1,3,6,15	<u>-0.3689</u> (26,30)	-0.0815 (16,17)	0.1069 (17,18)	68	6,9,16,18	<u>-0.3749</u> (28,29)	-0.0807 (19,20)	0.0652 (6,15)
29	6,8,10,12	<u>-0.4113</u> (26,27)	0.0817 (26,27)	0.1558 (1,8)	69	6,9,16,20	<u>-0.3566</u> (29,30)	-0.0663 (21,22)	0.0564 (18,19)
30	6,8,10,17	<u>-0.4308</u> (26,30)	-0.0854 (26,30)	0.1145 (17,18)	70	6,9,16,22	<u>-0.3693</u> (28,29)	-0.0823 (20,21)	0.0844 (20,21)
31	6,8,10,19	<u>-0.3987</u> (26,30)	-0.0657 (26,30)	0.1308 (18,19)	71	6,9,16,24	<u>-0.3651</u> (28,29)	-0.0693 (28,29)	0.0885 (6,7)
32	6,8,10,23	<u>-0.3590</u> (26,30)	-0.0491 (26,30)	0.1388 (22,23)	72	9,11,26,27	<u>-0.3248</u> (1,5)	-0.0718 (7,8)	0.0508 (20,21)
33	6,8,12,17	<u>-0.3981</u> (28,29)	-0.0689 (28,29)	0.1229 (17,18)	73	9,11,13,15	<u>-0.4369</u> (26,30)	-0.0941 (26,30)	0.0915 (11,22)
34	6,8,12,21	<u>-0.3698</u> (26,27)	-0.0549 (26,27)	0.1445 (20,21)	74	9,11,13,18	<u>-0.3917</u> (29,30)	-0.0925 (29,30)	0.0644 (20,21)

Continued

35	6,8,12,23	<u>-0.3529</u> (26,27)	-0.0488 (26,27)	0.1225 (22,23)	75	9,11,13,20	<u>-0.4337</u> (29,30)	<u>-0.1182</u> (21,22)	0.0286 (21,22)
36	6,8,17,19	<u>-0.4174</u> (2,3)	-0.075 (2,3)	0.1436 (6,7)	76	9,11,13,22	<u>-0.3248</u> (26,30)	-0.0833 (20,21)	-0.0252 (20,21)
37	6,8,17,21	<u>-0.3915</u> (3,4)	-0.0583 (3,4)	0.1193 (17,18)	77	9,11,15,16	<u>-0.3190</u> (28,29)	-0.0668 (6,7)	0.0743 (6,7)
38	6,8,17,23	<u>-0.3695</u> (1,2)	-0.0510 (1,5)	0.1262 (17,18)	78	9,11,15,18	<u>-0.3633</u> (1,5)	<u>-0.1388</u> (7,8)	0.0704 (6,7)
39	6,8,17,25	<u>-0.4168</u> (2,3)	-0.0734 (2,3)	0.1298 (6,15)	79	9,11,15,20	<u>-0.4284</u> (29,30)	<u>-0.1291</u> (7,8)	0.0533 (7,8)
40	6,8,21,23	<u>-0.3504</u> (4,5)	-0.049 (1,5)	0.1485 (8,9)	80	C ₃₀	<u>-0.4538</u> (1-2)	<u>-0.4439</u> (1-2)	<u>-0.4341</u> (1-2)

^{a)}Bond with the minimum BRE are indicated in parenthesis.

被电子填满, 形成闭壳层电子结构, 最终引起 C₂₆N₄ 分子的所有键作出芳香性贡献的结果。由此可见, 从金属传递到 C₂₆N₄ 分子中的电子数, 在它们芳香性和动力学稳定性中起了非常重要的作用。Ewels [28] 提出氮原子取代违背 IPR 规则。我们用 TRE 和 BRE 方法对化合物 C₂₆N₄ 研究得到的结论与 Ewels [28] 得到的结论是一致的。

4. 结论

1) C₂₆N₄ 所有异构体在中性状态下, 由于 TRE 为正值而被预测为具有芳香性。由于 C₂₆N₄ 有空轨道, 所以它们得到电子形成闭壳层电子构型的倾向。因此, C₂₆N₄ 得到电子后 TRE 值增大, 分子的芳香性增强。当 C₂₆N₄ 所有异构体从金属得到 2 个电子形成闭壳层电子构型时具有最高的芳香性。

2) C₂₆N₄ 所有异构体从中性状态下由于分子内存在 min BRE 值小于 -0.100β 的键而被预测为没有动力学稳定性。因此, C₂₆N₄ 各异构体的动力学稳定性主要与金属传递给 C₂₆N₄ 的电子数量有关。理论上预测, 只有当 2 个电子传递到 C₂₆N₄ 分子时, 才会以 M²⁺@ C₂₆N₄²⁻ 的形式稳定下来。在所有化合物中, 化合物芳香性的变化趋势和动力学稳定性的变化趋势是一致的。即, 芳香性增强时, 动力学稳定性也相应地增强。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(21662033)。

参考文献 (References)

- [1] Guo, T., Jin, C. and Smalley, R.E. (1991) Doping Bucky: Formation and Properties of Boron Doped Buckminsterfullerene. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 4948-4950. <https://doi.org/10.1021/j100166a010>
- [2] Aihara, J. and Takata, S. (1994) Aromatic Character of Typical C₆₀ Derivatives. *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction*, **2**, 65-69. <https://doi.org/10.1039/p29940000065>
- [3] 邓顺柳, 谢素原. 富勒烯合成化学研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(1): 53-64.
- [4] Averdung, J., Luftmann, H., Schlachter, I. and Mattay, J. (1995) Aza-dihydro[60]fullerene in the Gas Phase. A Mass-Spectrometric and Quantum Chemical Study. *Tetrahedron*, **51**, 6977-6982. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00361-B](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00361-B)
- [5] Hasharoni, K., Bellavia-Lund, C., Keshavarz-K, M., Srdanov, G. and Wudl, F. (1997) Light-Induced ESR Studies of the Heterofullerene Dimers. *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 11128-11129. <https://doi.org/10.1021/ja972002y>
- [6] Nuber, B. and Hirsch, A. (1996) A New Route to Nitrogen Heterofullerenes and the First Synthesis of (C₆₉N)₂. *Chemical Communications*, 1421-1422. <https://doi.org/10.1039/cc9960001421>
- [7] Prassides, K., Keshavarz-K, M., Hummelen, J.C., Andreoni, W., Giannozzi, P., Beer, E., Bellavia, C., Christofolini, L., Gonzalez, R., Lappas, A., Murata, Y., Malecki, M., Srdanov, V. and Wudl, F. (1996) Isolation, Structure, and Electronic Calculations of the Heterofullerene Salt K₆C₅₉N. *Science*, **271**, 1833-1835. <https://doi.org/10.1126/science.271.5257.1833>

- [8] Zuo, T., Xu, L., Beavers, C.M., Olmstead, M.M., Fu, W., Crawford, D.T., Balch A.L. and Dorn, H.C. (2008) $M_2@C_{79}N$ ($M = Y, Tb$): Isolation and Characterization of Stable Endohedral Metallofullerenes Exhibiting M-M Bonding Interactions inside Aza[80]fullerene Cages. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 12992-12997. <https://doi.org/10.1021/ja802417d>
- [9] Stevenson, S., Ling, Y., Coumbe, C.E., Mackey, M.A., Confait, B.S., Phillips, J.P., Dorn, H.C. and Zhang, Y.J. (2009) Preferential Encapsulation and Stability of La_3N Cluster in 80 Atom Cages: Experimental Synthesis and Computational Investigation of $La_3N@C_{79}N$. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 17780-17782. <https://doi.org/10.1021/ja908370t>
- [10] Fu, W.J., Zhang, J.Y., Fuhrer, T., Champion, H., Furukawa, K., Kato, T., Mahaney, J.E., Burke, B.G., Williams, K.A., Walker, K., Dixon C., Ge, J.C., Shu, C.Y., Harich, K. and Dorn, H.C. (2011) $Gd_2@C_{79}N$: Isolation, Characterization, and Monoadduct Formation of a Very Stable Heterofullerene with a Magnetic Spin State of $S = 15/2$. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 9741-9750. <https://doi.org/10.1021/ja202011u>
- [11] Chen, C.B. (2011) Synthesis, Isolation and Properties of Titanium-Based Novel Endohedral Fullerenes. Ph.D. Dissertation, University of Science and Technology of China, Hefei.
- [12] Fowler, P.W. and Manolopoulos, D.E. (1995) An Atlas of Fullerenes. Oxford University, Oxford.
- [13] Kroto, H.W. (1987) The Stability of the Fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 . *Nature*, **329**, 529-531. <https://doi.org/10.1038/329529a0>
- [14] Lu, X. and Chen, Z. (2005) Curved Pi-Conjugation, Aromaticity and the Related Chemistry of Small Fullerenes ($<C_{60}$) and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, **105**, 3643-3696. <https://doi.org/10.1021/cr030093d>
- [15] Chen, Z. and Thiel, W. (2003) Performance of Semiempirical Methods in Fullerene Chemistry: Relative Energies and Nucleus-Independent Chemical Shifts. *Chemical Physics Letters*, **367**, 15-25. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01660-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01660-3)
- [16] Aihara, J. (1976) A New Definition of Dewar Type Resonance Energies. *Journal of the American Chemical Society*, **98**, 2750-2758. <https://doi.org/10.1021/ja00426a013>
- [17] Aihara, J. and Hosoya, H. (1993) Aromaticity of Multiply Charged Fullerene Ions. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **66**, 1955-1958. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.1955>
- [18] Manoharan, M., Balakrishnarajan, M. and Venuvanalingam, P. (1994) Topological Resonance Energy Predictions of the Stability of Fullerene Clusters. *Chemical Physics Letters*, **222**, 95-100. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00278-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00278-9)
- [19] 阿布力克木·克热木, 陈佳丽, 阿布力米提·阿布都卡德尔. 硼/氮掺杂富勒烯 C_{20} 芳香性的争论[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(9): 1810-1815.
- [20] Abdulkadir, A., Kerim, A. and Tawar, T. (2016) General Rules for Predicting the Local Aromaticity of Carbon Polyhedral. *Chemical Physics Letters*, **643**, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.019>
- [21] Aihara, J. (1995) Bond Resonance Energy and Verification of the Isolated Pentagon Rule. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 4130-4136. <https://doi.org/10.1021/ja00119a029>
- [22] Aihara, J. (2001) Kinetic Stability of Metallofullerenes as Predicted by the Bond Resonance Energy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 1427-1431. <https://doi.org/10.1039/b100238o>
- [23] Aihara, J. (2002) Many Reactive Fullerenes Tend to Form Stable Metallofullerenes. *Journal of Physical Chemistry, A*, **106**, 11371-11374. <https://doi.org/10.1021/jp021390+>
- [24] Aihara, J. (2001) Kinetic Stability of Carbon Cages in Non-Classical Metallofullerenes. *Chemical Physics Letters*, **343**, 465-469. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00719-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00719-9)
- [25] Van-Catledge, F.A. (1980) A Pariser-Parr-Pople-Based Set of Hückel Molecular Orbital Parameters. *Journal of Organic Chemistry*, **45**, 4801-4802. <https://doi.org/10.1021/jo01311a060>
- [26] Fan, M.F., Lin, Z.Y. and Yang, S.H. (1995) Closed-Shell Electronic Requirements for Small Fullerene Cage Structure. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **337**, 231-240. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(95\)04137-U](https://doi.org/10.1016/0166-1280(95)04137-U)
- [27] Ilić, P. and Trinajstić, N. (1980) Topological Resonance Energy of Conjugated Ions, Radicals, and Ion Radicals. *Journal of Organic Chemistry*, **45**, 1738-1748. <https://doi.org/10.1021/jo01298a002>
- [28] Ewels, C.P. (2006) Nitrogen Violation of the Isolated Pentagon Rule. *Nano Letters*, **6**, 890-895. <https://doi.org/10.1021/nl051421n>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：jocr@hanspub.org