

中文摘要

作为化学中最典型的流变分子,瞬烯 $C_{10}H_{10}$ (Bullvalene, BV) 具有 $10!/3=1,209,600$ 个等价异构体, 这些异构体沿着由 $10!/(3 \times 14/3)=259,200$ 个循环路径交织形成的网络异构化, 每个循环路径包括 14 个等价异构体, 每个异构体被相邻的三个等价循环所共享。由于其罕见的流变性, 瞬烯合成很多年后, 其异构化平衡机理、实现平衡所需要的时间及平衡产物的结构等诸多问题依然保持未知。本论文通过部分氰基取代形成的 1,10-二氰基取代瞬烯($1,10-C_{10}H_8(CN)_2$) 只有 14 个等价异构体, 只能沿着一条有利循环路径异构化, 因而有效限制了体系的流变性。本文定量研究了其流变能垒、流变速率、热平均结构和达到平衡所需要的时间等热力学和动力学性质。有关结论可以通过延伸外推到瞬烯, 用于典型流变体系的性质计算和预测。具体研究内容如下:

1. 二氰基取代瞬烯 $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 限制流变性研究

在已知 C_{3v} $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 瞬烯结构基础上, 通过手工搭建得到二氰基取代瞬烯 C_s $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 。(i) 使用自适应自然密度划分(AdNDP)方法对 C_s $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 进行成键分析。(ii) 沿势能面(Potential Energy Surface, PES)的循环本征反应坐标异构化的量子动力学模拟。 $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 势能面具有 14 个等价极小点, 分别对应 14 个等效异构体, 由 14 个等价过渡态势垒均匀分开, 二氰基取代有效限制了瞬烯的流变性。在低温下, $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 作为一个受阻的分子转子出现, 在 14 个势阱中没有任何波函数的离域, 没有任何核自旋异构体, 其隧道效应可以完全忽略。将这些结果与分子硼转子进行比较, 发现因为能垒差别巨大导致其流变性质明显不同。(iii) 对 $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 由热激发导致的异构化过程进行分子动力学(BOMD)模拟。(iv) 在过渡态理论(TST)框架下计算异构化速率常数, 与 BOMD 结果基本一致。(v) 利用 TST 计算的速率常数去推导的异构化速率方程, 从而模拟平衡动力学。相应的异构化在时间趋于无穷大的情况下, 每个具有 C_s 对称性的 14 个异构体的异构化会出现对称性为 C_{7v} 热平均结构, 即: “ $14 C_s \rightarrow C_{7v}$ ”, 热平均结构总体表现为 C_{7v} 对称性, 它是 14 个等效异构体结构的叠加。从本课题得到的 $1,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 结果外推, 提出部分迄今为止尚未探索的瞬烯性质假设, 例如 $C_{10}H_{10}$ 热平均结构的假设。

2. 二氰基取代瞬烯 $9,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 非限制流变性研究

对手工搭建的另一低能异构体 $9,10-C_{10}H_8(CN)_2$ 进行分析, (i) 通过异构化反应能

垒的对比，自适应自然密度划分(AdNDP)方法对异构体成键进行分析确认 9,10- $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CN})_2$ 的两条异构化路径。(ii) 分子动力学(BOMD)模拟给出流变最低温度为 1000K，在流变过程中出现两种断键方式。(iii) 在过渡态理论(TST)框架下计算两条异构化路径的速率常数，结果显示反应速率差别很小。经研究分析表明，9,10- $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CN})_2$ 并不能限制瞬烯的流变性。

关键词：瞬烯，二氰基取代瞬烯，流变性；异构化，热平均结构

ABSTRACT

Bullvalene $C_{10}H_{10}$ is a paragon fluxional molecule which possesses $10!/3 = 1,209,600$ equivalent isomers isomerizing along a network of $10!/(3 \times 14/3) = 259,200$ cyclic isomerization paths, with 14 isomers in each cycle. We show herein that 1,10-dicyano substitution restricts the fluxionality of bullvalene to just 14 isomers of 1,10-dicyanobullvalene which isomerizes over just one single path. On the contrary, 9,10-dicyano substituted bullvalene ($9,10-C_{10}H_8(CN)_2$) cannot restrict the fluxionality of its parent bullvalene. The restricted fluxionality of $C_{10}H_8(CN)_2$ is investigated here by means of various analyses. The main contents of the thesis are summarized as follows:

1. Restriction on molecular fluxionality in dicyanobullvalene 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$

On the basis of the known bullvalene C_{3v} $C_{10}H_{10}$, C_s 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ was obtained by manually substituting two H atoms with two CN groups. (i) Bonding analyses of the isomer structures 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ using the adaptive natural density partitioning (AdNDP). (ii) Quantum dynamical simulations of the isomerizations along the cyclic intrinsic reaction coordinate of the potential energy surface (PES). The PES possesses 14 equivalent potential wells supporting 14 isomers which are separated by 14 equivalent potential barriers supporting 14 transition states. Accordingly, at low temperatures, 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ appears as a hindered molecular rotor, without any delocalization of the wavefunction in the 14 potential wells, without any nuclear spin isomers, and with completely negligible tunnelling. These results are compared and found to differ from those of the previously reported boron molecular rotors. (iii) Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations of thermally activated isomerizations of 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ (iv) Calculations of the isomerization rate constants in the framework of transition state theory (TST), with reasonable agreement achieved with the BOMD results. (v) Simulations of the equilibration dynamics using rate equations for the isomerizations with TST rate coefficients. Accordingly, in the long-time limit, isomerizations of the 14 isomers, each with C_s symmetry, approach the “14 $C_s \rightarrow C_{7v}$ ” equilibrium structure. This is a superposition of the 14 equally populated isomer structures with an overall C_{7v} symmetry. By extrapolation, the results for 1,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ yield working hypotheses for the so far un-explored properties e. g. for

the equilibration I_h geometry of $C_{10}H_{10}$.

2.Unrestriction on molecular fluxionality in dicyanobullvalene 9,10- $C_{10}H_8(CN)_2$

As a comparison, we analyzed another low-energy isomer of dicyanobullvalene, 9,10- $C_{10}H_8(CN)_2$, which was also manually constructed. (i) Two isomerization pathways of 9,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ were confirmed through the energy barrier of isomerization reaction and adaptive natural density partitioning (AdNDP) bonding analysis. (ii) The Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations at 1000 K showed two different isomerization paths during the fluxional process. (iii) We calculated the rate constants of two isomerization paths within the framework of transition state theory (TST) and the results show that the difference in reaction rates between the isomerization mechanisms is very small. We conclude that 9,10- $C_{10}H_8(CN)_2$ does not limit the fluxionality of bullvalene.

Keywords: Bullvalene, Dicyanobullvalene, Fluxionality; Isomerization, Thermally Averaged Structure.

目 录

中 文 摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 流变的无机分子——硼团簇分子.....	1
1.2 流变的有机分子——瞬烯及瞬烯类似物.....	3
1.2.1 瞬烯一些已知和未知性质的介绍.....	5
1.3 课题的选择和主要内容.....	7
第二章 理论基础与研究方法.....	9
2.1 薛定谔方程.....	9
2.2 从头算方法.....	10
2.3 密度泛函理论.....	11
2.3.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型.....	11
2.3.2 Kohn-Sham 假设.....	12
2.4 本论文主要使用的程序和方法.....	13
2.4.1 高斯程序.....	13
2.4.2 适应性自然密度划分方法.....	13
2.4.3 动力学模拟.....	14
2.4.4 过渡态理论.....	14
第三章 二氰基取代瞬烯 1, 10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂ 限制流变性研究.....	17
3.1 前言.....	17
3.2 计算方法.....	19
3.3 与时间无关的结果.....	19
3.3.1 单个异构体结构 (IS) 和过渡态结构 (TS) 与时间无关的结果.....	19
3.3.2 14 个 ISi 相互作用的与时间无关的结果.....	21
3.4 随时间变化的结果.....	24
3.4.1 隧穿异构化.....	24
3.4.2 分子动力学模拟的热激发异构化.....	24
3.4.3 过渡态理论估计热激发异构化速率常数.....	26
3.4.4 1,10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂ 的平衡.....	26
3.5 本章小结.....	32
第四章 二氰基取代瞬烯 9, 10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂ 非限制流变性研究.....	35
4.1 前言.....	35
4.2 计算方法.....	35
4.3 结果与讨论.....	36
4.3.1 几何结构和流变性.....	36
4.3.2 成键分析.....	37
4.3.3 分子动力学模拟热激发异构化.....	39
4.3.3 过渡态理论估算热激发异构化速率常数.....	39
4.4 本章小结.....	40
第五章 总结和展望.....	41

5.1 主要结论	41
5.2 工作展望	42
参考文献	43
攻读学位期间取得的科研成果	53
附 录	55
致 谢	73
个人简况及联系方式	75
承 诺 书	77
学位论文使用授权声明	79

Contents

Chinese Abstract	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Fluxional Inorganic Molecules - Boron Cluster Molecules	1
1.2 Fluxional Organic Molecules - Bullvalene and Bullvalene Analogues	3
1.2.1 A resume of known and unknown properties of bullvalene	5
1.3 Research Proposals and Main Contents	7
Chapter 2 Theoretical Background and Calculation Methods	9
2.1 Schrödinger Equation	9
2.2 Ab Initio Method	10
2.3 Density Functional Theory	11
2.3.1 Thomas-Fermi-Dirac model	11
2.3.2 Kohn-Sham ansatzs	12
2.4 The Main Computational Programs	13
2.4.1 Gaussian Program	13
2.4.2 Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP) Method	13
2.4.3 Born-Oppenheimer Molecular Dynamics	14
2.4.3 Transition State Theory	14
Chapter 3 Restriction on molecular fluxionality in dicyanobuvallene 1,10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂ ...	17
3.1 Introduction	17
3.2 Computational Methods	19
3.3 Time-independent results	19
3.3.1 Time-independent results for individual isomer structures (IS) and transition state structures (TS)	19
3.3.2 Time-independent results for the interacting 14 ISs	21
3.4 Time-dependent results	24
3.4.1 Isomerization by tunnelling	24
3.4.2 Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations of thermally activated isomerizations	24
3.4.3 Transition State Theory (TST) estimates of the rate coefficients for thermally activated isomerizations	25
3.4.4 Equilibration of 1,10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂	26
3.5 Conclusions	32
Chapter 4 Unrestriction on molecular fluxionality in dicyanobuvallene 9,10-C ₁₀ H ₈ (CN) ₂	35
4.1 Introduction	35
4.2 Computational Methods	35
4.3 Results and Discussion	36
4.3.1 Structures and Fluxionality	36
4.3.2 Bonding Pattern Analyses	37
4.3.3 Born Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) simulations of	

thermally activated isomerizations	39
4.3.3 Transition State Theory (TST) estimates of the rate coefficients for thermally activated isomerizations	39
4.4 Conclusions	40
Chapter 5 Conclusions and Prospects	41
5.1 Main Conclusions	41
5.2 Future Prospects	42
Reference	43
Research Achievements	53
Appendix	55
Acknowledgments	73
Personal Profiles	75
Letter of Commitment	77
Authorization Statement	79

第一章 绪论

在化学中，分子在气相、液相，甚至固相中都不是静止的物体。它们的键可以旋转、弯曲或者拉伸，甚至还可以发生构象变化。因此，我们常根据对分子结构的理解而给出的结构式并不能真正表示分子的正确图像。在实验中，键的旋转、弯曲和拉伸通常不会干扰到对结构的表征，但分子构象的变化有时会使分析变得复杂化，尤其是核磁共振(NMR)。而流变分子(Fluxional molecule)是一种在两个或多个构象之间经历可逆动态变化的一类分子，该过程在化学或磁性上互换两个或多个不同的分子基团。如果这种交换的速率快于我们光谱观测的时间尺度，那么这两个不同的分子的异构体可能看起来是相同的。在流变分子异构化过程中，异构体分子组成中原子的种类和数量不变，就像简单的互变异构一样，当达到平衡时，不同异构体之间快速转化，最终热平均结构将表现出不同于单个异构体的性质。

1.1 流变的无机分子——硼团簇分子

硼，作为一种缺电子的元素，其势必会通过共享电子而平衡体系，这就会导致提供电子的原子出现不确定性，最终促使一些由硼元素组成的分子或团簇在动力学上表现出流变性。流变性(Fluxionality)是指化学物质发生的快速Cope重排，也就是说流变分子会有部分或全部原子在等效位置上交换。有趣的是，微观上这些分子的流变性可以与我们日常见到的物体运动相对应，比如滚轮和轴承之间的相对运动和Wankel发动机。2010年，G.Merino等人报道的 C_{2v} B_{19}^- 结构有着有趣的流变行为，如图1.1。这一分子的内环 B_5 可以相对外环 B_{13} 旋转，据此称其为Wankel分子马达^[1]。由于硼原子在分子中易形成离域的多中心两电子($mc-2e$)键^[2]，一些成键分析表明平面硼团簇在外环容易形成 $2c-2e$ 的定域键，而在表面倾向形成多中心的离域 σ 键和 π 键。这种成键使得一些硼团簇 C_{2v} B_{11}^- 、 C_{2v} B_{13}^+ 、 C_{2v} B_{15}^+ 、 C_s B_{18}^{2-} 及 C_{2v} B_{20}^{2-} ^[3-7]也有着与 B_{19}^- Wankel分子马达相似的流变性(图1.1)，因此这一系列的分子也可称为Wankel分子马达。一般情况下，这些分子马达的结构中都包含一个相对外围较小的内轮，在一定的温度下，内轮会相对轴承连续旋转，而且能垒很低。令人激动的是，2017年德国Asmis等人采用红外光解离光谱的技术，首次发现平面硼团簇 B_{13}^+ 的结构并证实了它的流变性^[8]。除了这些平面型的流变分子外，手性分子 B_{39}^- 是实验上第一个观察到的笼状硼球烯，这一分子的两个中间体和三个过渡态会发生 C_3 B_{39}^- 和 C_2 B_{39}^- 之

间结构的互相转变，转变过程可用“W-X-M”流变机理描述^[9]。

研究表明金属掺杂到硼团簇中可以调节硼团簇的结构，最终使其表现出一些不同于纯硼团簇的性质。其中碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属都可以掺杂到硼团簇中。翟课题组根据硼团簇的电子计数规则，将碱金属、碱土金属掺杂到三维的硼团簇中，其中 $Be_6B_{11}^-$ 分子^[10]具有多重流变性，并且流变过程与月球绕地球以及自转-公转类似；而 Mg_2B_8 分子^[11]的流变性像罗盘；另外 $Na_6B_7^-$ 、 $Na_8B_7^{+12}$ 和 MB_{18}^- ($M=K$ 、 Rb 和 Cs)^[13]也具有新奇的动力学流变模式。另外，有些过渡金属掺杂到硼团簇中也有流变行为，与纯硼团簇不同，掺入金属后的金属硼团簇团簇通常可以降低反应能垒，而且能够产生与母体硼团簇不同的结构，最终表现出不同的动力学结构。例如，将 Co 、 Rh 或 Ir 掺入 B_{12} 中^[14,15]可以使母体 B_{12} 刚性分子转变为分子Wankel马达，并且减小了 B_3 内部分子和 B_9 外环相对旋转之间的能垒。准平面结构的 B_{20}^- 经过 Ta 掺杂后形成了鼓状的 $Ta@B_{20}^-$ ^[16,17]阴离子，而且表现出内部 B_2-Ta 分子相对于外部 B_{18} 双环的旋转流变性。与此同时，分子动力学模拟发现半三明治结构的 NiB_{11}^- ^[18] ($Ni[B_3@B_8]^-$)也是典型的Wankel分子马达，其中心 B_3 内核可绕 B_8 外环不断旋转。我们课题组采用理论预测的方法还发现管状分子马达 $C_s B_3-[Ta@B_{18}]$ 和 $C_{3v} B_4-[Ta@B_{18}]^+$ 在合适的温度下均可表现出结构流变行为^[19,20]。对于硼团簇中掺杂稀土金属的研究起步稍晚，其中 $La_2[B_2@B_{18}]$ ^[21]是迄今为止发现的金属掺杂硼团簇中具有最小核-壳结构的管状分子马达，在室温下该团簇中心的 B_2 核可在由 B_{18} 组成的双环管中自由旋转，该过程中六个离域 σ 键可以使该结构具有独特的流变行为，化学成键表明该团簇可通过配位键形成的稳定团簇，未来可作为结构新颖材料的基本单元。基于对流变性的广泛研究，2019年，闫苗等人^[22]首次把“流变键”(Fluxional Bonds)的概念提出，将产生流变性的机理解释结合成键分析，最终将流变过程解释为：通过化学键连续的断键和成键从而实现单个分子之间的流变。

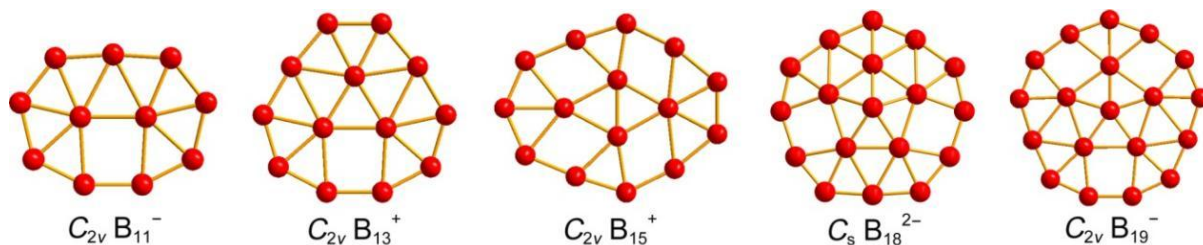


图1.1 硼团簇Wankel分子马达 B_{11}^- 、 B_{13}^+ 、 B_{15}^+ 、 B_{18}^{2-} 和 B_{19}^- 的结构^[1,3-6]

Fig.1.1 The structures of boron Wankel molecular motors: B_{11}^- , B_{13}^+ , B_{15}^+ , B_{18}^{2-} and B_{19}^- ^[1,3-6]

1.2 流变的有机分子——瞬烯及瞬烯类似物

流变性也广泛存在于有机化学中。分子结构中处在等效位置的一些原子或者基团会不停互换从而使分子表现出流变现象。在化学中，尤其是有机化学中广泛存在着化合物单键的旋转，所以几乎所有的分子都可以看作流变分子，因此判断一个分子是否具有流变性，我们一般会对其进行光谱检测或者同位素标记。

有机化学中的苯并无定域的双键，是处在 C-C 单键和 C=C 双键之间一种特殊的共轭双键，因而属于芳香族。为了定义苯中六个碳碳键，使得其与它的环己三烯式有着同样的当量，Kekule^[23-25]假设“在一个单位时间内，一个碳原子与它邻近的碳原子形成 C=C 双键，在下一个单位的时间内与另一个邻近碳原子形成 C=C 双键。”因此，根据 Kekule 的假设，苯中的键在相邻的碳碳键之间跳跃，即它们振荡或波动。但是这种解释经过验证并不是正确的，因为实际苯的结构是在两个假想极限环己三烯式之间，苯中的 π 电子是离域的。然而，Kekule 的基本假设苯中所有六个碳碳键的当量为对的。由于这一假设能够描述具有流变键分子的行为，因此 Kekule 的振荡理论仍然很有吸引力。

在一些典型的流变分子中，五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)、五氟化磷(PF_5)、和甲鎓离子(CH_5^+)，它们是通过局部二中心二电子($2c-2e$) σ 键的弯曲、摆动或拉伸而发生 Berry 伪旋转^[26-31]。这些分子流变的过程中没有形成或破坏化学键。

然而，与上述提到的苯分子和发生 Berry 伪旋转中的分子不同，有些分子中键合电子是定域化的，并且取决于它们价异构化^[25]的突然转变，这里提到的价异构化是 σ 或 π 电子的重组，伴随着原子间距离和键角的变化，但没有原子或基团的迁移。它是一种分子内的重排，服从一级动力学，不依赖于溶剂，只受温度的影响。它属于“无机制”反应^[32]。在许多表现出价异构化的分子中，我们一般只关注那些异构化过程快速且可逆的分子，基于使用 NMR 光谱作为检测手段，价键异构体在 0 °C 下的平均寿命为 100 秒或更短，异构化的活化能 ΔE 不大于 20 kcal/mol，这样的一类分子可以说是具有流变性^[33]；瞬烯就是这样的一个分子，它具有迷人的碳氢化合物笼，没有永久 C-C 键，碳骨架是连续变化的，所有碳原子与分子中的其他碳原子键合或不键合的程度是相同的。这种高度流动性是由于在有限温度下一系列简单的简并 Cope 重排。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/616232141000011101>