

## 小金刚烷分子结构和拉曼光谱的理论研究

常鹰飞 赵艳玲 赵 岷 刘朋军 王荣顺<sup>\* \*</sup>  
(东北师范大学化学学院功能材料化学研究所 长春 130024)

**摘要** 采用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-31G<sup>\*</sup> 水平上,对金刚烷分子( $C_{4n+6}H_{4n+12}$ ,  $n=1\sim4$ )的全部七种分子结构进行构型优化,筛选出最低能量构型.并在此基础上,对其拉曼光谱进行计算,根据振动模式对其特征峰进行了指认.

**关键词** 金刚烷,密度泛函理论,分子结构,拉曼光谱

## Theoretical Study of Molecular Structure and Raman Spectra for Lower Diamondoids

CHANG, Ying-Fei ZHAO, Yan-Ling ZHAO, Min LIU, Peng-Jun WANG, Rong-Shun<sup>\*</sup>  
(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

**Abstract** Using B3LYP/6-31G<sup>\*</sup> method of DFT to optimize and investigate the energy of all the seven structures of diamondoids ( $C_{4n+6}H_{4n+12}$ ,  $n=1\sim4$ ), and the lowest energy structure was got. At the same level, their Raman spectra were investigated, and the harmonic vibratory mode of the peaks was indicated subsequently.

**Key words** diamondoid, DFT, molecular structure, Raman spectra

1913 年金刚石的晶格结构被测定以后<sup>[1]</sup>,人们便认识到通过这样的碳骨架可以形成一种新型的饱和烃——金刚烷(diamondoid).但是直到 1957 年,Shleyer 等<sup>[2]</sup>才在实验室中合成了最简单的金刚烷——只含有一个金刚石晶格的金刚烷(adamantane).含有 2 个和 3 个金刚石晶格的 diamantane 和 triamantane 也分别于 1965 年和 1966 年在实验室中被合成<sup>[3,4]</sup>.含有 3 个以上金刚石晶格的金刚烷分子由于存在多种同分异构体,因而合成的难度非常大,至今尚未有实验室合成的报道.而且,自然界中金刚烷的含量也非常少,直到最近,Dahl 等<sup>[5]</sup>才成功地从石油中分离出了痕量的含有 4 到 11 个金刚石晶格的金刚烷.由于金刚烷及其衍生物有着特殊的化学、物理和药理学性质,近年来在许多方面都得到了广泛的研究和应用<sup>[6~8]</sup>.对其进行理论研究可以为实验合成提供帮助.

分子振动频率的计算对推断分子结构及红外和拉曼光谱的指认等具有十分重要的意义,为此,本文采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法和 6-31G<sup>\*</sup> 基组,对金刚烷  $C_{4n+6}H_{4n+12}$  ( $n=1\sim4$ ) 的所有几何构型进行优化,找到了其最低能量构型,并在此基础上对它们的拉曼光谱进行了计算,对其特征峰进行了指认.

### 1 金刚烷分子的结构特征

金刚烷分子中的碳原子均采用  $sp^3$  杂化与周围原子结合,形成椅式构象的六元环结构,其碳骨架可看作是金刚石晶格的组合.最简单的金刚烷就是金刚烷.由于金刚石的晶格结构之间可以有多种不同的组合方式,因此,当分子中含有多个金刚石晶格时,不但有数目繁多的同分异构体,还有多种不同分子量(multiple molecular weight class)的结构.例如,含有两个金刚石晶格结构的双金刚烷(diamantane),就有三种不同的结构:两个金刚石晶格之间可以通过共用一个六边形、共用两条边、共用一条边的方式组合在一起,分别得到  $C_{14}H_{20}$ ,  $C_{17}H_{24}$ ,  $C_{18}H_{26}$ ,如图 1 所示.

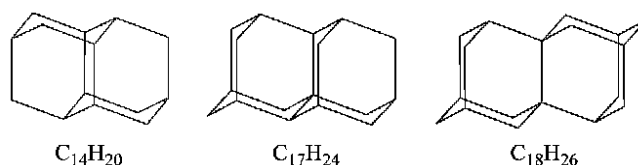


图 1 Diamantane 的三种几何构型

Figure 1 Molecular structures of the three diamondanes

\* E-mail: wangrs@nenu.edu.cn

Received March 4, 2004; revised April 12, 2004; accepted June 7, 2004.

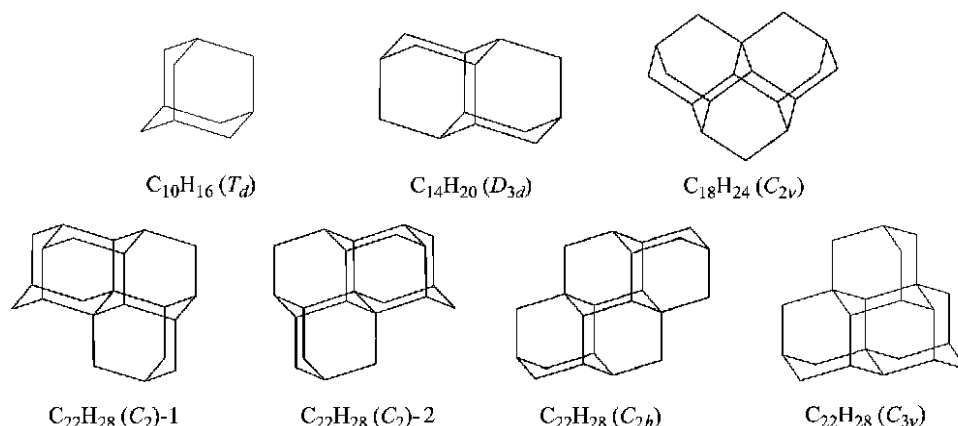


图2 几种金刚烃分子的碳骨架结构

Figure 2 C-C skeletal of the diamondoids

为研究方便,本文仅考虑晶格之间以共用六边形方式组合形成的金刚烃分子,其结构简式可用  $C_{4n+6}H_{4n+12}$  来表示 ( $n$  为分子中所含金刚石晶格的个数),当  $n=1$  时就是金刚烷。

## 2 计算方法

设计分子的几何结构(图2),利用山西师范大学的 MoleAdjust 程序<sup>[9]</sup>对其进行点群调整,使之得到确定的对称性。首先在 HF/STO-3G 水平上对体系各种可能的几何结构进行优化,接着在 HF/6-31G\* 水平上进行对照性优化,然后,用 DFT 的 B3LYP/6-31G\* 方法进行第三次优化,并通过频率计算,确定其为势能面上没有虚频的稳定点。鉴于 B3LYP/6-31G\* 方法计算分子的振动光谱具有较高的可靠性,所以在最后一次优化的基础上,在同样的水平上对所得基态结构进行了拉曼光谱的计算。全部计算工作利用 Gaussian 98 程序完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何构型与能量

计算结果表明:金刚烃分子中 C—C 键的键长在 0.1537~0.1559 nm 之间,接近于 C—C 键的理论值 0.154 nm; C—H 键的键长在 0.11 nm 左右,接近于共价键长 0.107 nm。例如  $C_{10}H_{16}$  中 C—C 键长为 0.1544 nm, C—C 键之间的键角介于  $106.8^\circ \sim 109.7^\circ$  之间,与 X 射线衍射结果 ( $0.1529 \pm 0.0003$ ) nm,  $109.5^\circ \pm 0.4^\circ$  基本吻合<sup>[10]</sup>。次甲基碳和亚甲基碳与氢原子之间的键长分别为 0.1098 和 0.1099 nm,两者之间有微小的差别,其数值比 Schulman 等<sup>[11]</sup>用 HF/STO-3G 得到的结果 0.1090, 0.1088 nm 更接近于实验值 0.112, 0.112 nm<sup>[10]</sup>。图3中给出了各分子优化后的几何构型及其主要几何参数(为了保持结构清晰,根据对称性只对数值不同的几何参数进行了标注)。

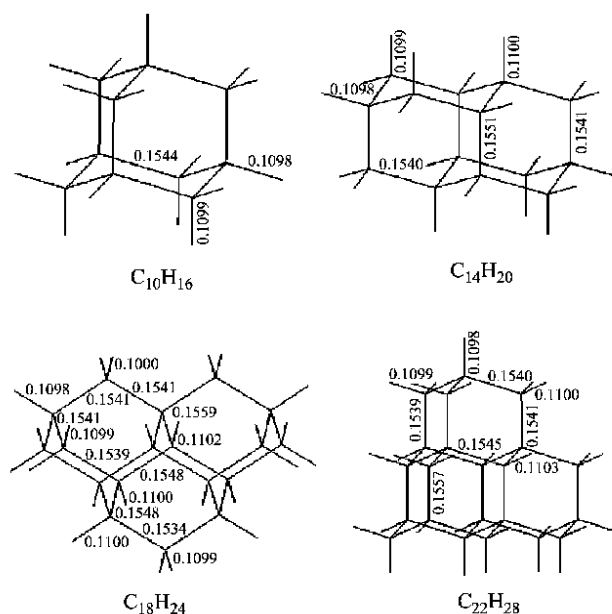
图3 金刚烃分子 ( $n=1 \sim 4$ ) 的结构及其几何参数

Figure 3 The structures and geometric parameters of diamondoids

分子的电子结构与分子的稳定性密切相关,特别是最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的成键方式与形状,直接反映了化学键结构的特点,通过对其分析,就可以得到分子几何构型的信息。表1列出了在 B3LYP/6-31G\* 水平上计算得到的各种金刚烃分子所属点群(PG),总能量  $E_t$  (已进行零点能校正),  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  和能隙  $E_g$  ( $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) 的值。从表中可以看出,随着体系的增大,基态结构分子前线轨道的能隙逐渐减小。 $C_{10}H_{16}$  的  $E_g$  最大,为 9.3218 eV。 $C_{22}H_{28}$  的四种同分异构体中,点群为  $C_{3v}$  的同分异构体的能量最低,为最稳定结构,其它则为亚稳态结构。

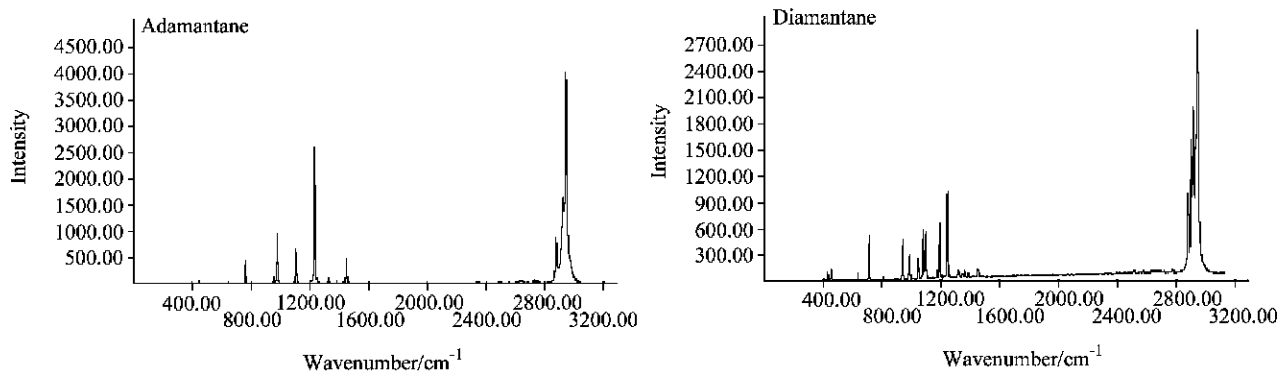
### 3.2 拉曼光谱

首先在 B3LYP/6-31G\* 水平上对 adamantane ( $C_{10}H_{16}$ ) 和 diamantane ( $C_{14}H_{20}$ ) 这两种分子的基态结构进行拉曼光谱的计算。计算结果显示,该类化合物的拉曼活性主要分布在两

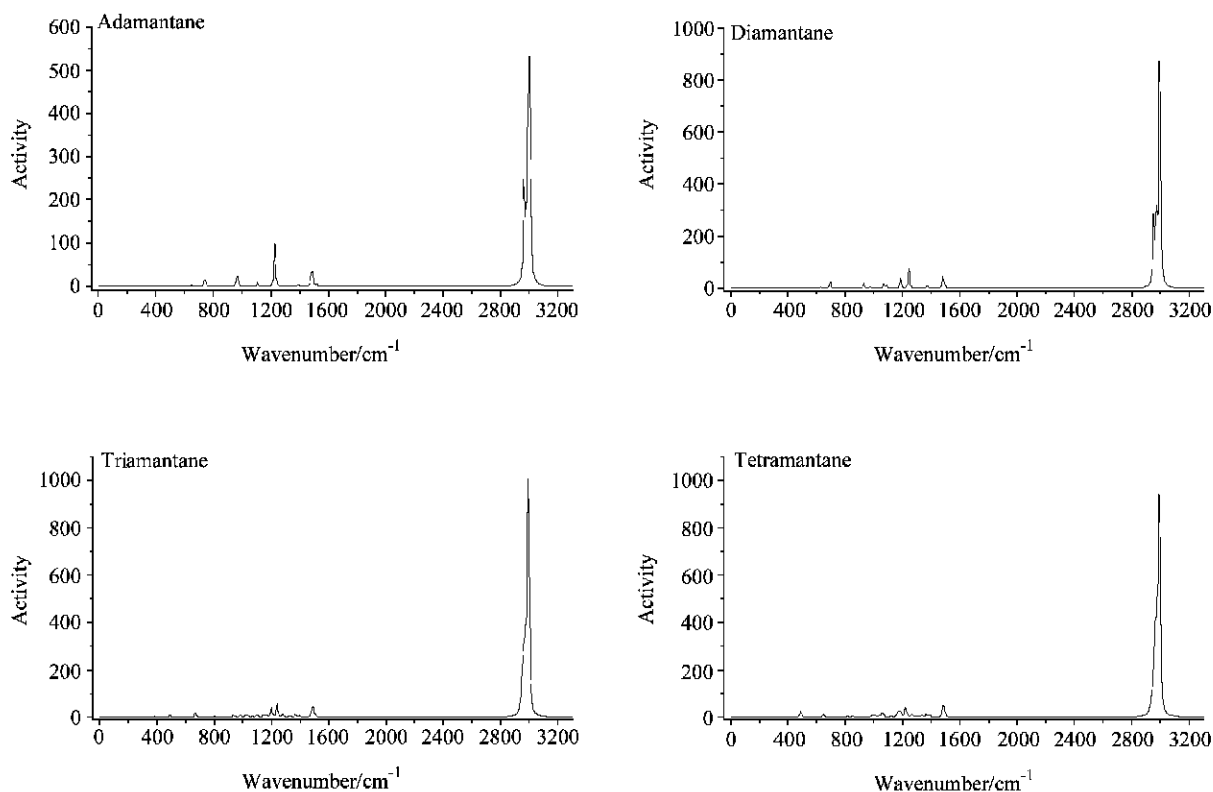
个区域:一个位于低能区( $400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ),对应于C—C骨架的弯曲、摇摆和伸缩振动;另一个在能区( $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ),对应于C—H键的伸缩振动,与May等<sup>[12]</sup>和Jenkins等<sup>[13]</sup>的实验结果相符.图4列出了理论计算模拟得到的拉曼谱图(校正因子0.9806<sup>[14]</sup>)和实验谱图,可以看出二者的形状非常相似,说明本文所采用的方法是可信的.在此基础上,我们又计算了triamantane ( $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ )和tetramantane ( $\text{C}_{22}\text{H}_{28}$ )的拉曼光谱,其模拟谱图也在图4中给出.

从谱图中可以看到,随着体系的增大,金刚烃拉曼光谱

的复杂程度随之增大,但各特征峰的基本位置并没有什么大的变化.其中比较显著的几个峰分别位于 $750$ 和 $950 \text{ cm}^{-1}$ 附近, $1220 \text{ cm}^{-1}$ 附近, $1480 \text{ cm}^{-1}$ 附近, $3000 \text{ cm}^{-1}$ 附近,通过分析频率所对应的简正振动的分子坐标变化,可以看出它们分别对应于C—C键的伸缩振动,H—C—C键的弯曲振动,H—C—H键的剪切振动,C—H键的伸缩振动;另外在 $1000 \text{ cm}^{-1}$ 附近还存在由C—C—C键的弯曲振动所形成的一些强度比较小的峰.



a 实验谱图



b 模拟谱图

图4 金刚烃( $n=1 \sim 4$ )的拉曼光谱图

Figure 4 Raman spectra of diamondoids

表 1 金刚烃分子的对称性、总能量、前线轨道能量和能隙

Table 1 Total energy ( $E_t$ ), energy of HOMO and LUMO, energy gap and symmetry of diamondoids

化学式	PG	$E_t$ / a. u.	$E_{\text{HOMO}}$ / a. u.	$E_{\text{LUMO}}$ / a. u.	$E_g$ / eV
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$T_d$	- 390.4805224	- 0.27331	0.06926	9.3218
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$	$D_{3d}$	- 545.2568016	- 0.25844	0.06815	8.8870
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$	$C_{2v}$	- 700.0340744	- 0.24918	0.06702	8.6042
$\text{C}_{22}\text{H}_{28}$	$C_2(1)$	- 854.8034458	- 0.24484	0.06581	8.4532
	$C_2(2)$	- 854.8034458	- 0.24484	0.06581	8.4532
	$C_{2h}$	- 854.8123758	- 0.24201	0.06906	8.4646
	$C_{3v}$	- 854.8141137	- 0.24573	0.06546	8.4679

## 4 结论

对金刚烃( $\text{C}_{4n+6}\text{H}_{4n+12}$ ) ( $n = 1 \sim 4$ ) 进行了几何优化和拉曼光谱的计算,得到了它们的最低能量构型和理论模拟拉曼光谱,并对其特征峰进行了指认,计算结果与实验结果很好地吻合.

## References

- 1 Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Nature* **1913**, 91, 554.
- 2 Schleyer, P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3292.
- 3 Cupas, C.; Schleyer, P. von R.; Trecker, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 917.
- 4 Williams, V. Z., Jr.; Schleyer, P. von R.; Geicher, G. J.; Rodewald, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3362.
- 5 Dahl, J. E.; Liu, S. G.; Carlson, R. M. *Science* **2003**, 299, 96.
- 6 Schneider, A.; Warren, R. W.; Janoski, E. J. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1617.
- 7 Orzeszko, A.; Gralewska, R.; Staroeciak, B. J.; Kazimierzczuk, Z. *Acta Biochimica Polonica* **2000**, 47, 87.
- 8 Song, L.-X.; Ke, X.-K.; Guo, Z.-J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1419 (in Chinese).  
(宋乐新, 柯晓康, 郭子建, 化学学报, **2002**, 60, 1419.)
- 9 It is available from Professor Wu, H.-S. wuhs@dns.sxtu.edu.cn.
- 10 Amoureux, J. P.; Foulon, M. *Acta Crystallogr.* **1987**, 43, 470.
- 11 Schulman, J. M.; Disch, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1202.
- 12 May, P. W.; Ashworth, S. H.; Pickard, C. D. O.; Ashfold, M. N. R.; Peakman, T.; Steeds, J. W. *Phys. Chem. Commun.* **1998**, 4, 35.
- 13 Jenkins, T. E.; Lewis, J. *Spectrochim. Acta A* **1980**, 36, 259.
- 14 Henry, D. J.; Parkinson, C. J.; Mayer, P. M.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6750.

(A0403045 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)