科学通报 2025 年 第 70 卷 第 34 期: 5901 ~ 5910
黎乐民先生90寿辰专辑 论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

联二瞬烯$C_{20}H_{18}$及其类似物$C_{16}H_{14}$和$C_{18}H_{18}$的流变机理和速率

高彩月, 陈强*, 李思殿*

山西大学分子科学研究所, 太原 030006

* 联系人, E-mail: chenqiang@sxu.edu.cn; lisidian@sxu.edu.cn

2024-10-16 收稿, 2024-12-02 修回, 2025-01-16 接受, 2025-01-23 网络版发表
国家自然科学基金(22373061)资助

摘要 以典型的笼状流变分子瞬烯(bullvalene)$C_{10}H_{10}$及其衍生物半瞬烯(semibullvalene)C_8H_8和芭芭拉烷(barbaralane)C_9H_{10}为前驱体, 基于第一性原理理论计算, 本文提出系列新颖哑铃形-双笼状流变分子, 包括联二瞬烯(bibullvalene)$C_{20}H_{18}$(**BB1**~**6**)、联二半瞬烯(bisemibullvalene)$C_{16}H_{14}$(**BSB7**~**9**)和联二芭芭拉烷(bibarbaralane)$C_{18}H_{18}$(**BBB10**~**12**), 其结构中均包含由一个C—C单键相连的两个笼状流变结构单元. 我们优化了该系列分子Cope重排过程中涉及的异构体(IS)和过渡态(TS)结构、流变机理及流变速率常数(k). 适应性自然密度划分(AdNDP)成键分析表明, 这些哑铃形-双笼状分子在其每个IS ⇌ TS ⇌ IS′单元流变基元过程中均存在两个同向流变的π键(2 2c-2e π(IS) ⇌ 2 3c-2e π(TS) ⇌ 2 2c-2e π(IS′))和一个与其反方向流变的σ键(1 2c-2e σ(IS) ⇌ 1 4c-2e σ(TS) ⇌ 1 2c-2e σ(IS′)), 揭示了体系典型的σ+π双重协同流变成键本质. 基于过渡态理论(TST), 本文计算了联二瞬烯$C_{20}H_{18}$、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$哑铃形-双笼状分子在不同温度下的流变速率常数k, 为其实验研究提供理论依据.

关键词 瞬烯, 联二瞬烯, 第一性原理理论计算, AdNDP成键分析, 流变键, 流变速率

化学上诸多分子表现出结构流变性. 典型的流变分子包括甲鎓离子CH_5^+[1~3]、五羰基合铁$Fe(CO)_5$、五氟化磷PF_5及二甲基甲酰胺$(CH_3)_2NC(O)H$等[4~6]. 这些流变分子通过定域两中心-两电子(2c-2e)σ键的弯曲、摇摆或伸缩, 经历一个Berry准旋转过程实现其结构流变, 但该过程不涉及化学键的破裂和生成. 2019年, 本课题组[7]在第一性原理理论水平上详细分析了实验观察到的平面C_{2v} B_{19}^-、笼状C_3/C_2 B_{39}^-及管状C_s $Ta@B_{20}^-$气相团簇结构流变过程中的多中心成键模式变化, 首次提出化学中的流变键(fluxional bonds, FBs)概念, 揭示了其结构流变过程的化学键协同流变本质[7]. 流变键是一类在一定条件下不断生成和破裂的化学键. 流变键是对传统两中心-两电子(2c-2e)定域键和多中心-两电子(mc-2e, m≥3)离域键概念的拓展和延伸, 反映了结构流变过程的化学键流变本质及其内在驱动力. 类似的分子内流变键在其他硼基纳米团簇如半三明治MB_{18}^-(M=K, Rb和Cs)和NiB_{10}、平面、准平面B_{11}^-、B_{13}^+、B_{15}^+和B_{18}^{2-}和管状硼基纳米团簇B_2-$[Ta@B_{18}]^-$、B_3-$[Ta@B_{18}]$、B_4-$[Ta@B_{18}]^+$和$La_2[B_2@B_{18}]$中也已发现[8~16]. 最近, 本课题组[17,18]又相继揭示了小的水团簇$(H_2O)_n$(n=2~6)中存在的分子间流变的氢键(fluxional hydrogen bonds, FHBs)和由1,2,4,5-四氟-3,6-二碘苯与1,4-二硝基苯组成的线型复合物$(IC_6F_4I)_m(OONC_6H_4NOO)_n$($m$+$n$=2~5)中存在的分子间流变的卤键(fluxional halogen bonds, FXBs), 为分子自组装和晶体工程提供了理论依据.

引用格式: 高彩月, 陈强, 李思殿. 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$及其类似物$C_{16}H_{14}$和$C_{18}H_{18}$的流变机理和速率. 科学通报, 2025, 70: 5901–5910
Gao C-Y, Chen Q, Li S-D. Fluxional mechanisms and rate constants of bibullvalene $C_{20}H_{18}$ and analogs $C_{16}H_{14}$ and $C_{18}H_{18}$ (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5901–5910, doi: 10.1360/TB-2024-1082

© 2025《中国科学》杂志社

瞬烯(bullvalene)C_{3v} $C_{10}H_{10}$、半瞬烯(semibullvalene)C_s C_8H_8和芭芭拉烷(barbaralane)C_s C_9H_{10}是实验上已知的典型有机笼状流变分子，其流变过程通过Cope重排实现[19~29]. 1963年，Doering和Roth[19]首次预测了瞬烯的结构，随后Schröder[20~22]首次将其在实验上合成, 其物理、化学性质已经被广泛研究. 作为典型的有机流变分子，C_{3v} $C_{10}H_{10}$在其三个等价C_7环的相邻边上分布着三个等价的C=C双键，其Cope重排可以产生高达10!/3=1209600个C_{3v}等价流变异构体[23]，但因为C原子的不可区分性，这些等价异构体本质上为同一种结构, 核磁光谱测定结果表明其中化学环境不同的四类C原子数之比为3:3:3:1; 而C_s C_8H_8和C_s C_9H_{10}在其两个等价C_5或C_6环上的相邻边上镜面对称地分布着两个C=C双键, 极大地限制了体系的结构流变性, 各自仅有两个等价异构体. 2019年，本课题组[30]发现笼状$C_{10}H_{10}$、C_8H_8和C_9H_{10}在其基态(GS) ⇌ 过渡态(TS) ⇌ 相邻基态(GS′)流变过程中存在两个分子内流变的π键(2 2c-2e π (GS) ⇌ 2 3c-2e π (TS) ⇌ 2 2c-2e π (GS′))和一个分子内流变的σ键(1 2c-2e σ (GS) ⇌ 1 4c-2e σ (TS) ⇌ 1 2c-2e σ (GS′)). 最近，我们又通过瞬烯的双氰基取代形成C_s $C_{10}H_8(CN)_2$, 有效限制了体系的流变性, 将其等价异构体数目减少到14[31]. 然而, 能否通过部分脱氢实现瞬烯及其类似物的双体串联，形成哑铃形-双笼状流变分子，体系的流变机理和流变速率相应又将发生什么变化, 迄今在理论和实验上均尚为未知.

本文以流变性笼状分子瞬烯C_{3v} $C_{10}H_{10}$、半瞬烯C_s C_8H_8和芭芭拉烷C_s C_9H_{10}为前驱体，基于第一性原理理论计算, 提出系列新颖哑铃形-双笼状流变分子, 包括联二瞬烯Bibullvalene($C_{20}H_{18}$，**BB1**~**6**)、联二半瞬烯Bisemibullvalene($C_{16}H_{14}$，**BSB7**~**9**)及联二芭芭拉烷Bibarbaralane($C_{18}H_{18}$，**BBB10**~**12**)，发现其流变过程依然服从Cope重排机理. 本文理论预测了这些化合物的异构体(IS)和过渡态(TS)结构、流变机理和流变速率常数(k). 适应性自然密度划分(adaptive natural density partitioning，AdNDP)分析表明，其每个单元流变过程中均存在两个同向流变的π键和一个与其反方向流变的σ键, 体现了体系典型的σ+π双重协同流变成键特性.

1 理论方法

本文基于PBE0[32]和TPSSh[33]两种杂化密度泛函方法，使用6-311+G(d)基组[34]，在298 K和1大气压下优化了联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB1**~**6**)、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$(**BSB7**~**9**)和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$(**BBB10**~**12**)的区域稳定异构体及其流变势能面上的过渡态(**TS1-2**，**TS2-3**，**TS4-5**，**TS5-6**，**TS7-8**，**TS8-9**，**TS10-11**和**TS11-12**)结构，并在同一理论水平上进行频率计算，以确保所得到的结构是体系的真正极小或过渡态，优化结构详见图1及表S1优化坐标，更多通过位置异构搭建优化得到的$C_{20}H_{18}$低能量异构体列于图S1. 文中同时对所有的过渡态结构(**TS1-2**，**TS2-3**，**TS4-5**，**TS5-6**，**TS7-8**，**TS8-9**，**TS10-11**和**TS11-12**)进行了内禀反应坐标(IRC)扫描计算[35,36]，以确认其可以实现从一个异构体(IS)到另一个相邻异构体(IS′)的结构流变，以上计算均使用Gaussian16程序[37]. PBE0和TPSSh两种密度泛函方法计算得到相同的流变机理，流变能垒略有差异(图S2). 为了得到更精确的相对能量，本文选用CCSD(T)从头计算方法[38]，采用cc-pVTZ基组[39,40]，基于PBE0优化结构，使用OCAR程序[41]对所有相关物种进行了单点能计算. 结果表明，CCSD(T)水平上的过渡态能垒与PBE0计算结果更为接近(图1和S2). 本文成键分析使用适应性自然密度划分(AdNDP)方法[42,43]，流变速率常数k使用过渡态理论(TST)[44~47]计算(式(1)):

$$k_{TST}(T) = \sigma\kappa k_B T / h \times Q_{TS} / Q_{IS} \times \exp(-\Delta E^{\neq} / k_B T), \quad (1)$$

其中, σ为反应路径简并度($\sigma=\sigma_{rot,R}/\sigma_{rot,TS}$, $\sigma_{rot,R}$和$\sigma_{rot,TS}$分别为反应物和过渡态的转动对称数)[48]，κ为考虑了遂穿校正的透射系数($\kappa=1+(1/24)[h\mathrm{Im}(\nu^{\neq})/k_B T]^2$, $\mathrm{Im}(\nu^{\neq})$为过渡态的虚频)[49], k_B为玻尔兹曼常数, h为普朗克常数, T为温度，Q_{TS}为过渡态配分函数，Q_{IS}为基态配分函数，Q_{TS}和Q_{IS}可以根据体系的振动频率计算，$\Delta E^{\neq}$表示含零点振动能校正的过渡态与基态能量差，即体系的流变活化能. 本文选用在CCSD(T)水平求得的活化能$\Delta E^{\neq}$计算基元反应过程的流变速率常数. 计算流变速率常数所需的$\Delta E^{\neq}$、σ和κ等参数一并列于表S2~S4.

2 结果与讨论

2.1 流变机理

如图1(a)和(b)所示，两个笼状瞬烯C_{3v} $C_{10}H_{10}$聚合，脱去一个H_2分子, 可以通过一个C9−C9′或C5−C5′单键相连形成哑铃形-双笼状联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(C_2 **BB1**)或$C_{20}H_{18}$(C_2 **BB4**)，其分子整体均呈C_2轴手性对称性，最小计算振动频率分别为υ_1=43.53和31.67 cm^{-1}，均为体系真正的局部极小结构. 如上所述, 瞬烯含原子个数比为3:3:3:1的四类碳原子. 经过两个笼状结构单元

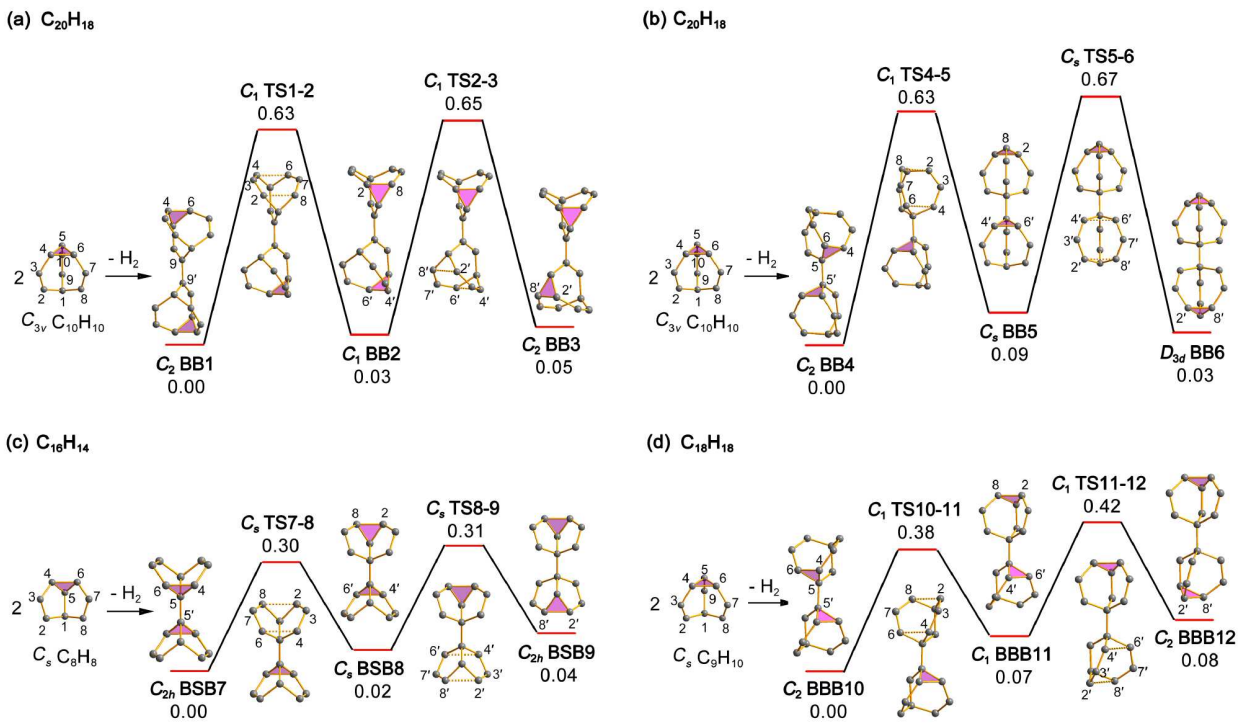


图 1 流变机理. 哑铃形-双笼状联二瞬烯$C_{20}H_{18}$异构体**BB1**~**3**(a)、联二瞬烯$C_{20}H_{18}$异构体**BB4**~**6**(b)、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$异构体**BSB7**~**9**(c)和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$异构体**BBB10**~**12**(d)及其相应流变势能面上过渡态(TSs)的优化结构和流变势能面分析. 图中标出了同一流变过程中各结构在CCSD(T)水平下考虑了PBE0/6-311+G(d)水平下零点校正后的相对能量, 其中(b)中C_2 **BB4**比C_2 **BB1**能量高0.11 eV. 图中用淡紫色亮化了C_3三角形, 忽略了氢原子

Figure 1 Fluxional mechanisms. Optimized structures and fluxional potential energy surfaces of the isomer structures and corresponding transition states (TSs) of the dumbbell-like double-cage bibullvalene $C_{20}H_{18}$ (**BB1**–**3**) (a), bibullvalene $C_{20}H_{18}$ (**BB4**–**6**) (b), bisemibullvalene $C_{16}H_{14}$ (**BSB7**–**9**) (c), and bibarbaralane $C_{18}H_{18}$ (**BBB10**–**12**) (d), with the calculated relative energies indicated at CCSD(T) level (with PBE0 zero-point corrections included), in which C_2 **BB4** lies 0.11 eV higher than C_2 **BB1**. The C_3 triangles in the systems are highlighted in light purple, with hydrogen atoms omitted

中①、②、③、④四类碳原子逐一两两匹配组合, 图S1列出本文通过非限制性优化所得到的14种哑铃形-双笼状联二瞬烯$C_{20}H_{18}$区域稳定结构, 并标明两碳笼间具体的C−C连接组合方式. 非限制性结构优化结果表明, 采用不同取向搭建的初始结构经充分优化之后均回归到图S1所示的14种稳定结构之中. C_2 **BB1**及其相应流变中间体C_1 **BB2**和C_2 **BB3**能量最低, C_2 **BB4**及其相应流变中间体C_s **BB5**和D_{3d} **BB6**能量居中, 其中C_2 **BB1**是体系热力学上最有利的异构体. 本文选择C_2 **BB1**和C_2 **BB4**这两个具有代表性的局域极小异构体结构作为起点研究联二瞬烯$C_{20}H_{18}$的流变机理. 在C_2 **BB1**的顶部C_{10}笼状局域结构中, C4、C5和C6通过三个C−C单键形成一个C_3三角形, C2=C3、C7=C8和C9=C10形成三个C=C双键; 而在其底部的笼状C_{10}局域结构中, C4′、C5′和C6′通过三个C−C单键形成一个C_3三角形, C2′=C3′、C7′=C8′和C9′=C10′形成三个C=C双键, 分子整体呈C_2轴手性对称. 从C_2 **BB1**极小结构出发, 当顶部笼中的C4−C6单键即将破裂、C2−C8单键即将形成时, 体系的过渡态**TS1-2**生成, 其中C_2 **BB1**上定域的C2=C3和C7=C8双中心π键改变为离域的C2═C3═C4和C6═C7═C8三中心π键, 而背部的定域C9=C10双中心π键基本保持不变. 在PBE0/6-311+G(d)水平上, 该过渡态结构有一个虚频(υ_1=375.20i cm^{-1}), 其CCSD(T)能垒高度为0.63 eV, 与瞬烯$C_{10}H_{10}$在同一理论水平上的流变能垒(0.62 eV)非常接近. 当体系流变到比C_2 **BB1**能量高0.03 eV的另一邻近极小结构C_1 **BB2**时, C2−C8单键完全生成, C4−C6单键完全破裂, 离域的C2═C3═C4和C6═C7═C8三中心π键流变为定域的C3=C4和C6=C7双中心π键. 在C_2 **BB1**→C_1 **TS1-2**→C_1 **BB2**的单元流变过程中, 只有顶部的C_{10}笼发生了Cope重排, 而底部的C_{10}笼则基本保持不变. 随着C_1 **BB2**继续流变, 当底部C_{10}笼中的C4′−C6′单键即将断裂、C2′−C8′单键即

将生成时，过渡态C_1 **TS2-3**生成；跨过该过渡态能垒(0.62 eV)，体系流变到邻近另一个轴手性局域极小结构C_2 **BB3**，完成第二次Cope重排. 图1(b)为另一相对于**BB1**能量高0.11 eV的C_2 **BB4**局域极小结构的流变势能曲线. 与图1(a) **BB1**流变机理类似，图1(b)中C_2 **BB4**→C_1 **TS4-5**→C_s **BB5**→C_s **TS5-6**→D_{3d} **BB6**流变过程也经历了两次Cope重排，其中第一步C_2 **BB4**顶部C_{10}笼的C4−C6单键断开，经过渡态**TS4-5**流变到C_s **BB5**时C2−C8单键生成；而第二步C_s **BB5**底部C_{10}笼的C4′−C6′单键断开，经过渡态**TS5-6**流变到另一邻近局域极小D_{3d} **BB6**时C2′−C8′单键生成，这时两个C_3三角形对称分布于体系上、下两个C_{10}笼的最远端，体系实现其最高对称性D_{3d}. 图1(b)两步Cope重排的CCSD(T)能垒分别为0.63和0.58 eV，与瞬烯$C_{10}H_{10}$的流变能垒也很接近. 为便于理解这些流变过程，附件VideoS1和VideoS2分别提供了图1(a)和(b)流变全过程的动画影片.

如图1(c)所示，两个半瞬烯C_s C_8H_8分子聚合，脱去一个H_2分子，通过一个C5−C5′单键相连形成哑铃形-双笼状联二半瞬烯C_{2h} $C_{16}H_{14}$(**BSB7**). 如图1(c)所示，由于半瞬烯C_s C_8H_8仅有两种等价异构体，联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$(**BSB**)也只有三种异构体C_{2h} **BSB7**、C_s **BSB8**和C_{2h} **BSB9**. 在C_{2h} **BSB7**→C_s **TS7-8**→C_s **BSB8**单元流变过程中，当顶部C_8笼的C4−C6单键即将断开、C2−C8单键即将形成时，体系进入过渡态C_s **TS7-8**；跨过该过渡态能垒(0.30 eV)，体系流变到另一临近异构体C_s BSB**8**时C2−C8单键生成，C4−C6单键完全断开，该流变过程的能垒与C_8H_8的流变能垒(0.32 eV)也很接近. 接着，在底部C_8笼中发生类似的Cope重排，其C_s **BSB8**→C_s **TS8-9**→C_{2h} **BSB9**单元流变过程的流变能垒为0.29 eV. 图1(c)全程流变过程请参见附件动画VideoS3.

类似地，如图1(d)和附件VideoS4所示，两个芭芭拉烷C_s C_9H_{10}聚合脱去一个氢分子，通过C5−C5′单键连接形成联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$(C_2 **BBB10**). 该体系也只有三种异构体(C_2 **BBB10**、C_1 **BBB11**及C_2 **BBB12**). 在C_2 **BBB10**→C_1 **TS10-11**→C_1 **BBB11**→C_1 **TS11-12**→C_2 **BBB12**流变过程中，顶部的C_9笼先发生Cope重排，接着底部的C_9笼发生类似的Cope重排，其CCSD(T)流变能垒分别为0.38和0.35 eV，接近于同一水平下C_9H_{10}的流变能垒0.38 eV.

2.2 流变键分析

为了更好地解释流变键的本质和分子的结构流变行为，本文对$C_{20}H_{18}$异构体(**BB1**~**6**)、$C_{16}H_{14}$异构体(**BSB7**~**9**)和$C_{18}H_{18}$异构体(**BBB10**~**12**)及其对应的过渡态结构(**TS1-2**，**TS2-3**，**TS4-5**，**TS5-6**，**TS7-8**，**TS8-9**，**TS10-11**和**TS11-12**)进行了详细的AdNDP成键分析(详见图2及S3). 如图2(a)所示，联二瞬烯C_2 **BB1**顶部C_{10}笼下侧含两个2c-2e π键，ON值为1.94 |e|，其上侧含一个2c-2e σ键，ON值为1.93 |e|；当体系流变到过渡态C_1 **TS1-2**时，其顶部C_{10}笼中的两个2c-2e π键流变为两个3c-2e π键，ON值为1.95 |e|，而其上侧的一个2c-2e σ键流变为离域于C2、C4、C6和C8四个碳原子之上的一个4c-2e σ键，ON值为1.95 |e|；当体系进一步流变到相邻的异构体C_1 **BB2**时，其顶部C_{10}笼中的两个3c-2e π键又流变为两个上侧2c-2e π键，一个4c-2e σ键流变为另一个下侧2c-2e σ键. 这样，在第一步C_2 **BB1**→C_1 **TS1-2**→C_1 **BB2**单元流变过程中，其顶部C_{10}笼中存在两个同向流变的π键(2 2c-2e π(**BB1**)→2 3c-2e π(**TS1-2**)→2 2c-2e π(**BB2**)) 和一个与其反方向流变的σ键(1 2c-2e σ(**BB1**)→1 4c-2e σ(**TS1-2**)→1 2c-2e σ(**BB2**))，但底部C_{10}笼中的对应的两个2c-2e π键和一个2c-2e σ键基本未发生改变. 有意思的是，在第二步C_1 **BB2**→C_1 **TS2-3**→C_2 **BB3**单元流变过程中，顶部C_{10}笼中的化学键基本未发生改变，而底部C_{10}笼中同样出现两个同向流变的π键(2 2c-2e π′(**BB2**)→2 3c-2e π′(**TS2-3**)→2 2c-2e π′(**BB3**))和一个与其反方向流变的σ键(1 2c-2e σ′(**BB2**)→1 4c-2e σ′(**TS2-3**)→1 2c-2e σ′(**BB3**)). 这样，在整个图2(a) C_2 **BB1**→C_1 **TS1-2**→C_1 **BB2**→C_1 **TS2-3**→C_2 **BB3**流变过程中，存在着两个协同同向流变的π键(第一步2 2c-2e π(C_2 **BB1**)→2 3c-2e π(C_1 **TS1-2**)→2 2c-2e π(C_1 **BB2**)和第二步2 2c-2e π′(C_1 **BB2**)→2 3c-2e π′(C_1 **TS2-3**)→2 2c-2e π′(C_2 **BB3**))和一个与其反方向流变的σ键(第一步1 2c-2e σ(C_2 **BB1**)→1 4c-2e σ(C_1 **TS1-2**)→1 2c-2e σ(C_1 **BB2**)和第二步1 2c-2e σ′(C_1 **BB2**)→1 4c-2e σ′(C_1 **TS2-3**)→1 2c-2e σ′(C_2 **BB3**)). 值得指出的是，在该流变过程中发生改变的两个π键与一个σ键的流变方向正好相反，彼此协同实现体系合理的电荷密度分布和能量变化. 类似地，如图2(b)所示，C_2 $C_{20}H_{18}$ (**BB4**)的两步流变过程也存在着两个同向流变的π键(第一步2 2c-2e π(C_2 **BB4**)→2 3c-2e π(C_1 **TS4-5**)→2 2c-2e π(C_s **BB5**)及第二步2 2c-2e π′(C_s **BB5**)→2 3c-2e π′(C_s **TS5-6**)→2 2c-

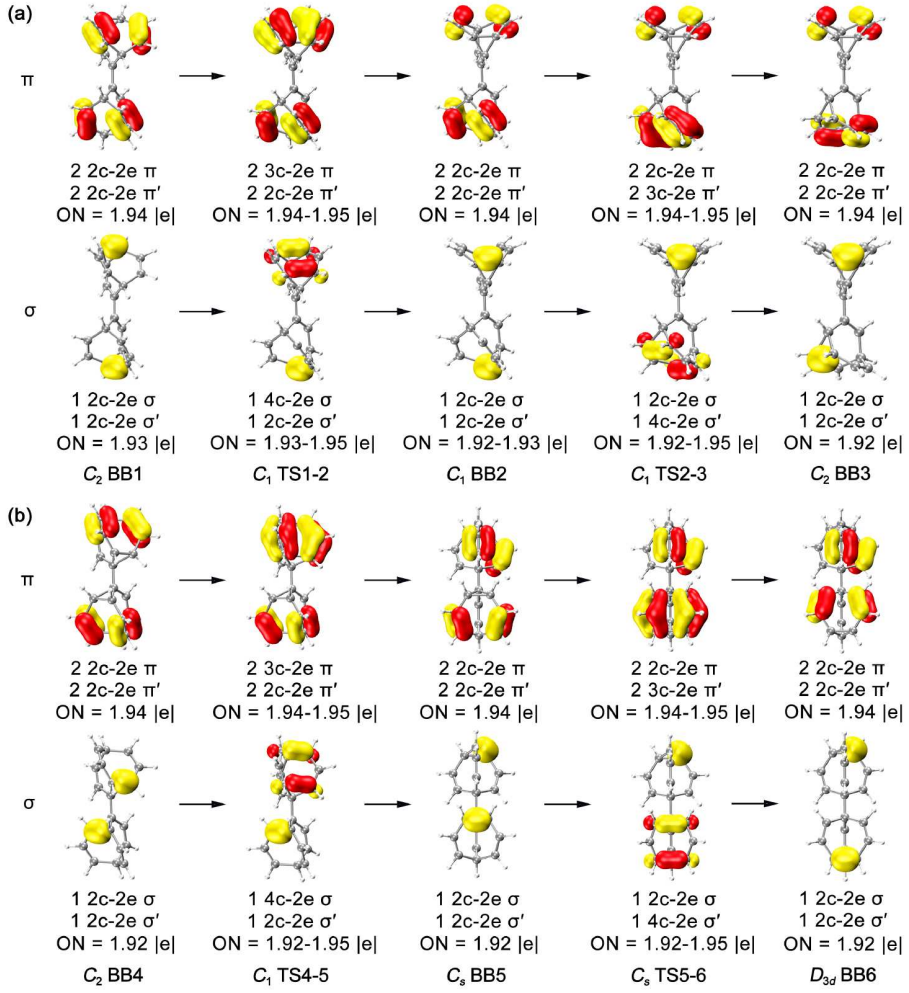


图 2 成键模式分析. 联二瞬烯($C_{20}H_{18}$)异构体**BB1**、**BB2**和**BB3**及其相应过渡态结构**TS1-2**和**TS2-3**的π和σ AdNDP成键分析(a)及异构体**BB4**、**BB5**和**BB6**及其相应过渡态结构**TS4-5**和**TS5-6**的π和σ AdNDP成键分析(b). 图中标出了占据数ON值

Figure 2 Bonding pattern analyses. AdNDP bonding patterns of the bibullvalene isomers **BB1**, **BB2**, and **BB3** and their corresponding transition states **TS1-2** and **TS2-3** (a), AdNDP bonding patterns of the bibullvalene isomers **BB4**, **BB5**, and **BB6** and their corresponding transition states **TS4-5** and **TS5-6** (b), with the occupation numbers (ON) indicated

2e π′(D_{3d} **BB6**))和一个与其反方向流变的σ键(第一步1 2c-2e σ(C_2 **BB4**)→1 4c-2e σ(C_1 **TS4-5**)→1 2c-2e σ(C_s **BB5**)及第二步1 2c-2e σ′(C_s **BB5**)→1 4c-2e σ′(C_s **TS5-6**)→1 2c-2e σ′(D_{3d} **BB6**)). 附件VideoS5和VideoS6动画展示了图2(a)和(b)中π和σ键的双重协同流变过程.

如图S3所示, 联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$(**BSB7**~**9**)和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$(**BBB10**~**12**)在其IS ⇌ TS ⇌ IS′单元流变过程也同样存在两个同向流变的π键(2 2c-2e π(IS) ⇌ 2 3c-2e π(TS) ⇌ 2 2c-2e π(IS′))和一个与其反方向流变的σ键(1 2c-2e σ(IS) ⇌ 1 4c-2e σ(TS) ⇌ 1 2c-2e σ(IS′)), 表明该系列哑铃形-双笼状分子具有类似的σ+π双重协同流变成键特性. 附件VideoS7和VideoS8动画展示了图S3(a)联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$和图S3(b)联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$中π和σ键的双重协同流变过程.

2.3 流变速率常数计算

根据过渡态理论公式(1), 本文定量计算了图1中联二瞬烯$C_{20}H_{18}$、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$在一定温度下的正向流变速率常数k_{TST}, 并与其相应前驱体瞬烯$C_{10}H_{10}$、半瞬烯C_8H_8和芭芭拉烷C_9H_{10}在相同温度下的流变速率常数进行对比(详见表1及图3). 计算中以瞬烯$C_{10}H_{10}$、半瞬烯C_8H_8和芭芭拉烷C_9H_{10}前驱体在动力学模拟中开始流变的温度为起点, 每提高50 K取一个点, 共计取四个流变温度. 如图3(a)

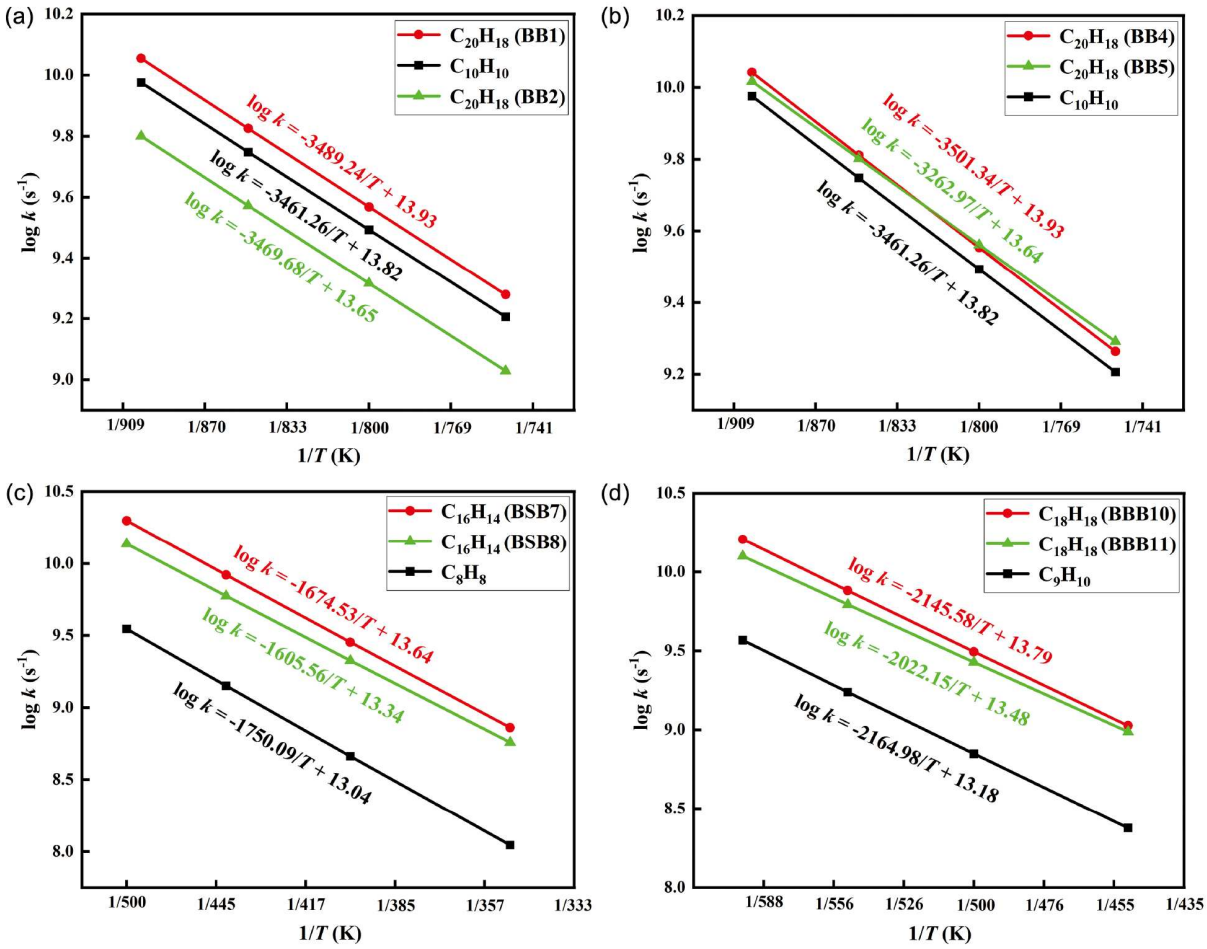


图 3 流变速率常数的对数log$k$随反应温度的倒数1/T的线性变化关系. 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$异构体**BB1**和**BB2**(a)、联二瞬烯$C_{20}H_{18}$异构体**BB4**和**BB5**(b)、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$异构体**BSB7**和**BSB8**(c)及联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$异构体**BBB10**和**BBB11**(d)的log$k$~1/T线性关系比较. 图中同时对比标出瞬烯$C_{10}H_{10}$、半瞬烯C_8H_8及芭芭拉烷C_9H_{10}的log$k$~1/T线性关系

Figure 3 Variation of the fluxional rate constants k at finite temperatures. Comparison of the log$k$~1/T linear relationships of the bibullvalenes $C_{20}H_{18}$ **BB1** and **BB2** (a), bibullvalenes $C_{20}H_{18}$ **BB4** and **BB5** (b), bisemibullvalenes $C_{16}H_{14}$ **BSB7** and **BSB8** (c), and bibarbaralanes $C_{18}H_{18}$ **BBB10** and **BBB11** (d). The log$k$~1/T linear relationships of their precursors bullvalene $C_{10}H_{10}$, semibullvalene C_8H_8, and barbaralane C_9H_{10} are also comparatively depicted at the same temperatures

所示，在T=750~900 K温度变化范围内，联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB1**)(红色)和$C_{20}H_{18}$(**BB2**)(绿色)两个异构体正向流变率常数的对数(log k)与体系流变温度的倒数(1/T)均呈线性关系，且与其前驱体$C_{10}H_{10}$(黑色)log k~1/T直线近乎平行, 因为三直线的斜率彼此相近. 在联二瞬烯$C_{20}H_{18}$的正向流变过程中，在750~900 K整个温度变化范围内，异构体C_2 **BB1**→过渡态C_1 **TS1-2**→异构体C_1 **BB2**基元过程比异构体C_1 **BB2**→过渡态C_1 **TS2-3** →异构体C_2 **BB3**基元过程具有更大的流变速率常数，因而第二个过渡态C_1 **TS2-3**对应图1(a)中**BB1**→**BB2**→**BB3**正向流变过程的决速步. 但如图3(b)所示，联二瞬烯异构体C_2 **BB4**→过渡态C_1 **TS4-5**→异构体C_s **BB5**基元过程的反应速率与异构体C_s **BB5**→过渡态C_s **TS5-6**→异构体D_{3d} **BB6**基元过程的反应速率在约825 K时发生交叉. 因此，第一过渡态C_1 **TS4-5**在750~825 K范围为**BB4**→**BB5**→**BB6**流变过程的决速步, 而第二过渡态C_s **TS5-6**在825~900 K范围内对应该流变过程的决速步. 在图3(c)中, 在350~500 K整个温度变化范围内, 联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$异构体C_{2h} **BSB7**→过渡态C_s **TS7-8**→异构体C_s **BSB8**基元过程比异构体C_s **BSB8**→过渡态C_s **TS8-9**→异构体C_{2h} **BSB9**基元过程均具有更大的流变速率常数，二者与半瞬烯C_8H_8的速率

表 1 联二瞬烯异构体**BB1**、**BB2**、**BB4**和**BB5**、联二半瞬烯异构体**BSB7**和**BSB8**、联二芭芭拉烷异构体**BBB10**和**BBB11**及其相应前驱体瞬烯、半瞬烯和芭芭拉烷在CCSD(T)水平下的计算流变能垒$\Delta E^{\neq}$(eV)和在指定温度下的流变速率常数k (s^{-1})

Table 1 Calculated fluxional energy barriers $\Delta E^{\neq}$ (eV) and rate constants k (s^{-1}) of bibullvalene isomers **BB1**, **BB2**, **BB4**, and **BB5**, bisemibullvalene isomers **BSB7** and **BSB8**, bibarbaralane isomers **BBB10** and **BBB11** and their corresponding precursors bullvalene, semibullvalene, and barbaralane at finite temperatures (T) at CCSD(T) level

		$\Delta E^{\neq}$(eV)	k_{750}(s^{-1})	k_{800}(s^{-1})	k_{850}(s^{-1})	k_{900}(s^{-1})
$C_{10}H_{10}$	GS→TS	0.62	1.61×10^{9}	3.11×10^{9}	5.59×10^{9}	9.45×10^{9}
$C_{20}H_{18}$	BB1→TS1-2	0.63	1.90×10^{9}	3.70×10^{9}	6.68×10^{9}	1.13×10^{10}
	BB2→TS2-3	0.62	1.07×10^{9}	2.07×10^{9}	3.73×10^{9}	6.31×10^{9}
	BB4→TS4-5	0.62	1.83×10^{9}	3.58×10^{9}	6.47×10^{9}	1.10×10^{10}
	BB5→TS5-6	0.58	1.96×10^{9}	3.64×10^{9}	6.34×10^{9}	1.04×10^{10}
		$\Delta E^{\neq}$(eV)	k_{350}(s^{-1})	k_{400}(s^{-1})	k_{450}(s^{-1})	k_{500}(s^{-1})
C_8H_8	GS→TS	0.32	0.11×10^{9}	0.46×10^{9}	1.41×10^{9}	3.51×10^{9}
$C_{16}H_{14}$	BSB7→TS7-8	0.30	0.73×10^{9}	2.84×10^{9}	8.31×10^{9}	1.98×10^{10}
	BSB8→TS8-9	0.29	0.57×10^{9}	2.12×10^{9}	5.93×10^{9}	1.37×10^{10}
		$\Delta E^{\neq}$(eV)	k_{450}(s^{-1})	k_{500}(s^{-1})	k_{550}(s^{-1})	k_{600}(s^{-1})
C_9H_{10}	GS→TS	0.38	0.24×10^{9}	0.71×10^{9}	1.73×10^{9}	3.70×10^{9}
$C_{18}H_{18}$	BBB10→TS10-11	0.38	1.06×10^{9}	3.12×10^{9}	7.60×10^{9}	1.61×10^{10}
	BBB11→TS11-12	0.36	0.97×10^{9}	2.68×10^{9}	6.21×10^{9}	1.26×10^{10}

变化曲线也近乎平行, 因而第二个过渡态C_s **TS8-9**对应图1(c)中**BSB7→BSB8→BSB9**流变过程的决速步. 类似地, 在450~600 K范围内, 联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$异构体**BBB10**和**BBB11**与其前驱体C_9H_{10}的log k~1/T变化均呈近乎平行线性关系, 但第一基元过程具有更大的流变速率常数, 因而第二过渡态C_1 **TS11-12**对应联二芭芭拉烷正向流变的决速步(图3(d)). 这些哑铃形-双笼状流变分子的流变速率常数均介于k=10^{9}~10^{10} s^{-1}量级, 流变中间体和过渡态结构属于皮秒脉冲激光光谱可测定和表征范围. 使用过渡态理论计算方法, 前文[31]计算结果说明, 1,10-二氰基取代瞬烯$C_{10}H_8(CN)_2$具有比联二瞬烯$C_{20}H_{18}$明显更高的流变速率常数, 因为前者在CCSD(T)水平上具有显著更低的流变能垒(0.54 eV).

3 结论

基于第一性原理、过渡态理论计算和详细AdNDP成键分析, 本文预测了系列哑铃形-双笼状流变分子联二瞬烯$C_{20}H_{18}$、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$, 优化了其流变机理, 计算了其流变速率, 并揭示了其结构流变过程典型的σ+π双重协同流变成键特性, 表明其与前驱体瞬烯$C_{10}H_{10}$、半瞬烯C_8H_8和芭芭拉烷C_9H_{10}具有类似、但更复杂和丰富的流变性质. 选择适当的脱氢催化剂, 在合适的反应条件下, 这些哑铃形-双笼状流变分子可能通过其前驱体的双体聚合脱氢在未来实验中得以合成, 并通过多体聚合形成更复杂的复合流变体系, 进一步丰富和扩展瞬烯及其类似物体系及其在分子动力学、分子自组装及晶体工程领域的应用.

参考文献

1 Kramer G M. CH_5^+ stability and mass spectrometry. Science, 1999, 286: 1051

2 White E T, Tang J, Oka T. CH_5^+: the infrared spectrum observed. Science, 1999, 284: 135–137

3 Thompson K C, Crittenden D L, Jordan M J T. CH_5^+: chemistry's chameleon unmasked. J Am Chem Soc, 2005, 127: 4954–4958

4 Berry R S. Correlation of rates of intramolecular tunneling processes, with application to some group V compounds. J Chem Phys, 1960, 32: 933–938

5 Gutowsky H S, Holm C H. Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra. II. Hindered internal rotation of amides. J Chem Phys, 1956, 25: 1228–1234

6 Cass M E, Hii K K, Rzepa H S. Mechanisms that interchange axial and equatorial atoms in fluxional processes: illustration of the berry pseudorotation, the turnstile, and the lever mechanisms via animation of transition state normal vibrational modes. J Chem Educ, 2006, 83: 336

7 Yan M, Li H R, Zhao X Y, et al. Fluxional bonds in planar B_{19}^-, tubular Ta@B_{20}^-, and cage-like B_{39}^-. J Comput Chem, 2019, 40: 966–970
8 Yan M, Li H R, Tian X X, et al. Fluxional bonds in quasi-planar B_{18}^{2-} and half-sandwich MB_{18}^- (M=K, Rb, and Cs). J Comput Chem, 2019, 40: 1227–1232
9 Zhao X Y, Luo X M, Tian X X, et al. NiB_{10}, NiB_{11}^-, NiB_{12}, and NiB_{13}^+: half-sandwich complexes with the universal coordination bonding pattern of σ plus π double delocalization. J Clust Sci, 2019, 30: 115–121
10 Wang Y J, Zhao X Y, Chen Q, et al. B_{11}^-: a moving subnanoscale tank tread. Nanoscale, 2015, 7: 16054–16060
11 Martínez-Guajardo G, Sergeeva A P, Boldyrev A I, et al. Unravelling phenomenon of internal rotation in B_{13}^+ through chemical bonding analysis. Chem Commun, 2011, 47: 6242
12 Fagiani M R, Song X W, Petkov P, et al. Structure and fluxionality of B_{13}^+ probed by infrared photodissociation spectroscopy. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 501–504
13 Wang Y J, You X R, Chen Q, et al. Chemical bonding and dynamic fluxionality of a B_{15}^+ cluster: a nanoscale double-axle tank tread. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18: 15774–15782
14 Yang Y G, Jia D M, Wang Y J, et al. A universal mechanism of the planar boron rotors B_{11}^-, B_{13}^+, B_{15}^+, and B_{19}^-: inner wheels rotating in pseudo-rotating outer bearings. Nanoscale, 2017, 9: 1443–1448
15 Li H R, Zhang M, Yan M, et al. Fluxional bonds in tubular molecular rotors B_3-[Ta@B_{18}] and B_4-[Ta@B_{18}]$^+$ in 18-electron configurations. J Clust Sci, 2020, 31: 331–336
16 Lu X Q, Chen Q, Tian X X, et al. Predicting lanthanide boride inverse sandwich tubular molecular rotors with the smallest core–shell structure. Nanoscale, 2019, 11: 21311–21316
17 Gao C Y, Ma Y Y, Chen Q, et al. Fluxional hydrogen bonds in small water clusters $(H_2O)_n$ (n = 2–6). J Clust Sci, 2024, 35: 693–700
18 Gao C Y, Pei B B, Li S D. Fluxional halogen bonds in linear complexes of tetrafluorodiiodobenzene with dinitrobenzene. J Comput Chem, 2025, 46: e27483
19 Doering W V E, Roth W R. A rapidly reversible degenerate cope rearrangement. Tetrahedron, 1963, 19: 715–737
20 Schröder G. Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2.7.9-trien (Bullvalen). Angew Chem, 1963, 75: 722
21 Schröder G. Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9)$^{2,3)}$ (Bullvalen). Chem Ber, 1964, 97: 3140–3149
22 Merényi R, Oth J F M, Schröder G. Die temperaturabhängigen NMR-Spektren von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decadien-(2.7), einigen seiner Derivate und von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]decatrien-(2.7.9) (Bullvalen). Chem Ber, 1964, 97: 3150–3161
23 Oth J F M, Müllen K, Gilles J M, et al. Comparison of ^{13}C- and ^{1}H-magnetic resonance spectroscopy as techniques for the quantitative investigation of dynamic processes. The cope rearrangement in bullvalene. Helvetica Chim Acta, 1974, 57: 1415–1433
24 Cheng A K, Anet F A L, Mioduski J, et al. Determination of the fluxional barrier in semibullvalene by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. J Am Chem Soc, 1974, 96: 2887–2891
25 Gompper R, Schwarzensteiner M L, Wagner H U. Non-isotopic perturbation of fast equilibrating systems. Valence tautomerism in donor-acceptor-substituted semibullvalenes. Tetrahedron Lett, 1985, 26: 611–614
26 Zimmerman H E, Grunewald G L. The chemistry of barrelene. III. A unique photoisomerization to semibullvalene. J Am Chem Soc, 1966, 88: 183–184
27 Doering W V E, Ferrier B M, Fossel E T, et al. A rational synthesis of bullvalene barbaralone and derivatives; bullvalone. Tetrahedron, 1967, 23: 3943–3963
28 Roth H D, Abelt C J. Radical cations of bridged bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dienes: open-shell bis-homoaromatic systems. J Am Chem Soc, 1986, 108: 2013–2019
29 Schröder G, Oth J F M, Merényi R. Molecules undergoing fast, reversible valence-bond isomerization (molecules with fluctuating bonds). Angew Chem Int Ed Engl, 1965, 4: 752–761
30 Ma Y Y, Yan M, Li H R, et al. Probing the fluxional bonding nature of rapid cope rearrangements in bullvalene $C_{10}H_{10}$ and its analogs C_8H_8, C_9H_{10}, and C_8BH_9. Sci Rep, 2019, 9: 17074
31 Pei B B, Yang H J, Gao C Y, et al. Restriction on molecular fluxionality by substitution: a case study for the 1,10-dicyanobullvalene. J Comput Chem, 2024, 45: 2080–2090
32 Adamo C, Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. J Chem Phys, 1999, 110: 6158–6170
33 Staroverov V N, Scuseria G E, Tao J, et al. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: molecules and hydrogen-bonded complexes. J Chem Phys, 2003, 119: 12129–12137
34 Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. J Chem Phys, 1980, 72: 650–654
35 Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B,

1988, 37: 785–789
36 Froidevaux V, Borne M, Laborbe E, et al. Study of the Diels–Alder and retro-Diels–Alder reaction between furan derivatives and maleimide for the creation of new materials. RSC Adv, 2015, 5: 37742–37754
37 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2016
38 Guo Y, Riplinger C, Becker U, et al. Communication: an improved linear scaling perturbative triples correction for the domain based local pair-natural orbital based singles and doubles coupled cluster method [DLPNO-CCSD(T)]. J Chem Phys, 2018, 148: 011101
39 Dunning Jr. T H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. J Chem Phys, 1989, 90: 1007–1023
40 Kendall R A, Dunning Jr. T H, Harrison R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. J Chem Phys, 1992, 96: 6796–6806
41 Neese F. Software update: the ORCA program system—Version 5.0 WIREs Comput Mol Sci, 2022, 12: e1606
42 Zubarev D Y, Boldyrev A I. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning. Phys Chem Chem Phys, 2008, 10: 5207–5217
43 Tkachenko N V, Boldyrev A I. Chemical bonding analysis of excited states using the adaptive natural density partitioning method. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21: 9590–9596
44 Eyring H. The activated complex in chemical reactions. J Chem Phys, 1935, 3: 107–115
45 Laidler K J, King M C. Development of transition-state theory. J Phys Chem, 1983, 87: 2657–2664
46 Laidler K J. Chemical Kinetics. 3rd ed. New York: Harper & Row Publ, 1987
47 Peters B. Reaction Rate Theory and Rare Events. Amsterdam: Elsevier, 2017
48 Fernández-Ramos A, Ellingson B A, Meana-Pañeda R, et al. Symmetry numbers and chemical reaction rates. Theor Chem Account, 2007, 118: 813–826
49 Wigner E P. Über das Überschreiten von Potentialschwellen bei chemischen Reaktionen. Phys Chem, 1932, 19: 203–216

补充材料

图S1 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$的低能异构体在PBE0/6-311+G(d)和CCSD(T)/cc-pVTZ水平上(括号内)的相对能量

图S2 在PBE0/6-311+G(d)和TPSSh/6-311+G(d)(括号内)水平下联二瞬烯$C_{20}H_{18}$、联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$和联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$流变势能面上各结构的相对能量

图S3 成键模式分析. 联二半瞬烯($C_{16}H_{14}$)异构体**BSB7**、**BSB8**和**BSB9**及相应过渡态结构**TS7-8**和**TS8-9**的π和σ AdNDP成键分析及联二芭芭拉烷($C_{18}H_{18}$)异构体**BBB10**、**BBB11**和**BBB12**及相应过渡态结构**TS10-11**和**TS11-12**的π和σ AdNDP成键分析

表S1 结构**1**~**12**和所有过渡态(TSs)结构在PBE0/6-311+G(d)水平下的优化坐标

表S2 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$及其相应前驱体瞬烯$C_{10}H_{10}$流变势能面上的计算流变能垒$\Delta E^{\neq}$(eV) (CCSD(T)水平)、反应路径简并度σ和不同温度下的透射系数κ

表S3 联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$及其相应前驱体半瞬烯C_8H_8流变势能面上的计算流变能垒$\Delta E^{\neq}$(eV) (CCSD(T)水平)、反应路径简并度σ和不同温度下的透射系数κ

表S4 联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$及其相应前驱体芭芭拉烷C_9H_{10}流变势能面上的计算流变能垒$\Delta E^{\neq}$(eV) (CCSD(T)水平)、反应路径简并度σ和不同温度下的透射系数κ

Video S1 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB**) C_2 **BB1**→C_1 **TS1-2**→C_1 **BB2**→C_1 **TS2-3**→C_2 **BB3**流变过程动画

Video S2 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB**) C_2 **BB4**→C_1 **TS4-5**→C_s **BB5**→C_s **TS5-6**→D_{3d} **BB6**流变过程动画

Video S3 联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$(**BSB**) C_{2h} **BB7**→C_s **TS7-8**→C_s **BB8**→C_s **TS8-9**→C_{2h} **BB9**流变过程动画

Video S4 联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$(**BBB**) C_2 **BB10**→C_1 **TS10-11**→C_1 **BB11**→C_1 **TS11-12**→C_2 **BB12**流变过程动画

Video S5 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB**) C_2 **BB1**→C_1 **TS1-2**→C_1 **BB2**→C_1 **TS2-3**→C_2 **BB3**流变过程的π和σ AdNDP流变动画

Video S6 联二瞬烯$C_{20}H_{18}$(**BB**) C_2 **BB4**→C_1 **TS4-5**→C_s **BB5**→C_s **TS5-6**→D_{3d} **BB6**流变过程的π和σ AdNDP流变动画

Video S7 联二半瞬烯$C_{16}H_{14}$(**BSB**) C_{2h} **BB7**→C_s **TS7-8**→C_s **BB8**→C_s **TS8-9**→C_{2h} **BB9**流变过程的π和σ AdNDP流变动画

Video S8 联二芭芭拉烷$C_{18}H_{18}$(**BBB**) C_2 **BB10**→C_1 **TS10-11**→C_1 **BB11**→C_1 **TS11-12**→C_2 **BB12**流变过程的π和σ AdNDP流变动画

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “联二瞬烯$C_{20}H_{18}$及其类似物$C_{16}H_{14}$和$C_{18}H_{18}$的流变机理和速率”

Fluxional mechanisms and rate constants of bibullvalene $C_{20}H_{18}$ and analogs $C_{16}H_{14}$ and $C_{18}H_{18}$

Cai-Yue Gao, Qiang Chen* & Si-Dian Li*

Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China
* Corresponding authors, E-mail: chenqiang@sxu.edu.cn; lisidian@sxu.edu.cn

As a prototypical fluxional organic molecule, the cage-like bullvalene C_{3v} $C_{10}H_{10}$ first synthesized in 1964 is well-known to have more than one million equivalent isomers with three equivalent C=C double bonds evenly distributed on three adjacent C_7 rings on the cage surface, while its analogs semibullvalene C_s C_8H_8 with two equivalent C=C double bonds symmetrically distributed on two adjacent C_5 rings as well as barbaralane C_s C_9H_{10} with two equivalent C=C double bonds on two adjacent C_6 rings possess only two equivalent isomers. The fluxional properties of these interesting species have received considerable attention in chemistry in the past half-century. Based on extensive first-principles quantum chemistry calculations and detailed bonding pattern analyses, our group revealed the existence of two fluxional π bonds and one fluxional σ bond in these cage-like molecules in 2019 and effectively restricted the fluxionality of bullvalene by dicyano-substitution to form C_s $C_{10}H_8(CN)_2$ with only fourteen equivalent isomers in 2024. However, whether double-cage-like fluxional molecules can be formed based on the cage-like bullvalene and its analogs by partial dehydrogenations remains unknown in both theory and experiment. Using the cage-like bullvalene C_{3v} $C_{10}H_{10}$, semibullvalene C_s C_8H_8, and barbaralane C_s C_9H_{10} as precursors and based on extensive density functional theory (DFT) at both PBE0 and TPSSh levels and domain-based local pair natural orbital coupled cluster level of theory with single and double excitations and perturbative triples corrections DLPNO-CCSD(T) calculations, we present herein a series of novel dumbbell-like double-cage fluxional carbonhydrogen molecules which contain two fluxional carbon cages interlinked by a C–C single bond with rapid Cope rearrangements at finite temperatures, including bibullvalene $C_{20}H_{18}$ (**BB1**–**6**), bisemibullvalene $C_{16}H_{14}$ (**BSB7**–**9**) and bibarbaralane $C_{18}H_{18}$ (**BBB10**–**12**), with computational predictions of their fluxional mechanisms, intermediate state (IS) and transition state (TS) structures, rate-determining steps, and rate constants (k). Detailed adaptive natural density portioning (AdNDP) analyses reveal the existence of two parallel fluxional π-bonds (2 2c-2e π (IS) →2 3c-2e π (TS)→2 2c-2e π (IS′)) and one fluxional σ-bond (1 2c-2e σ (IS)→1 4c-2e σ (TS)→1 2c-2e σ (IS′)) fluctuating in opposite directions in the pathways of these double-cage molecules, unveiling the π+σ double fluxional bonding nature of the species in concerted mechanisms. The rate constants (k) for the fluxional rearrangements of bibullvalene $C_{20}H_{18}$, bisemibullvalene $C_{16}H_{14}$, and bibarbaralane $C_{18}H_{18}$ are calculated in the temperature ranges between 750–900 K, 350–500 K, and 450–600 K, respectively, based on transition state theory (TST) to help facilitate future experiments, with perfect linear Arrhenius-type log$k$~1/T relationships obtained. With fluxional energy barriers $\Delta E^{\neq}$ close to their corresponding parent species, bibullvalene $C_{20}H_{18}$, bisemibullvalene $C_{16}H_{14}$, and bibarbaralane $C_{18}H_{18}$ predicted in this work exhibit almost parallel log$k$~1/T linear relationships with their precursors bullvalene $C_{10}H_{10}$, semibullvalene C_8H_8, and barbaralane C_9H_{10}, respectively, indicating that these dumbbell-like double-cage species possess typical fluxional behaviors in intramolecular Cope rearrangements, effectively enriching the structures and fluxional mechanisms of organic compounds. The coexistence of two fluxional π-bonds and one fluxional σ-bond fluctuating between two interlinked carbon cages appears to be unique in bonding patterns in carbonhydrogen species. Further investigations on boron-doped or boron/nitrogen-co-doped double-cage-like and multiple-cage-like systems with fluxional bonds are currently in progress. Suitable dehydrogenation catalysts under suitable reaction conditions allow syntheses of these dumbbell-like double-cage fluxional molecules for extended applications of bullvalene and its analogs in molecular dynamics, molecular assemblies, and crystal engineering.

bullvalene, bibullvalene, first-principles theory calculation, AdNDP analyses, fluxional bonds, rate constants

doi: 10.1360/TB-2024-1082