

## 异质富勒烯 $C_{59}Si$ 与 $C_{69}Si$ 的理论研究

陈中方 马克勤 尚贞锋 潘荫明 赵学庄\*

(南开大学化学系 天津 300071)

唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所 长春 130023)

**摘要** 利用 MNDO, AM1 和 PM3 半经验量子化学计算方法对硅杂富勒烯  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  进行了系统的理论研究. 计算了稳定构型、生成热、前沿轨道能级差、电离势、电子亲和势、绝对电负性和整体硬度. 结果表明, 硅杂富勒烯的稳定性虽然低于全碳富勒烯, 但也具有相当的稳定性.  $C_{59}Si$  的稳定性比已经合成的  $C_{58}X_2$  ( $X = B, N$ ) 高,  $C_{69}Si$  与  $C_{70}$  的稳定性差异也很小, 因此在适宜条件下文中所讨论的硅杂富勒烯是应该能够合成的. 在  $C_{69}Si$  各异构体中, 取代位置在赤道的异构体具有最低的能量和最大的前沿轨道能级差, 也是最稳定的异构体. 与全碳富勒烯  $C_{60}$  和  $C_{70}$  相比,  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  具有较小的电离势和电子亲和势, 表明硅杂富勒烯容易被氧化, 而被还原的难度要大些, 但是仍容易发生还原反应而生成负离子. 因此硅原子的掺杂能够使富勒烯的氧化还原性能得以改善.  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  更容易与亲电试剂反应, 而发生亲核反应的活性要相对小一些. 硅杂富勒烯  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  的绝对电负性和硬度都小于相对应的全碳富勒烯, 对电子的束缚力要相对小一些.

**关键词**  $C_{59}Si$ ,  $C_{69}Si$ , AM1, MNDO, PM3

自 1985 年富勒烯被发现以来, 广大科学工作者对这种全碳分子进行了大量的实验与理论研究. 近年来, 人们又将注意力转向其他元素团簇, 如硅笼<sup>[1~3]</sup>和锗笼<sup>[4]</sup>. 这些团簇之所以引起人们的广泛兴趣是因为有可能发现具有与富勒烯相似性能的新材料. 硅与碳是同族的相邻元素, 而且又是重要的半导体材料, 因而关于硅笼的研究开展得更为广泛, 最近异质富勒烯(富勒烯的一个或多个碳原子被其它原子取代所生成的物质)的合成与表征成为了新的研究热点. Smally 等<sup>[5]</sup>在 1991 年制备了首例异质富勒烯  $C_{60-x}B_x$  ( $x = 1 \sim 6$ ). 同年 Pradeep 等<sup>[6]</sup>制备了  $C_{60-n}N_n$  ( $n = 2 \sim 6$ ). 随后人们在异质富勒烯的理论和实验研究方面都做了大量研究工作. 由于硅与碳是同族元素, 形成硅掺杂的富勒烯是非常可能的, 事实上用实验已成功合成了硅碳二元簇离子<sup>[7]</sup>. 由于  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  具有与  $C_{60}$  和  $C_{70}$  相似的笼状结构, 很可能具有与  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  相似的某些性能, 具有潜在应用前景. 因此, 对这类异质富勒烯进行理论研究是非常必要的. 但是迄今为止, 尚未见实验和理论研究方面的任何报道.

本文利用 AM1, MNDO 和 PM3 方法对  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  进行系统的理论研究, 考察了其可能的结构和稳定性, 对其性质进行了理论预测, 并与相应的碳笼进行比较.

\* 男, 65 岁, 博士生导师

收稿日期: 1998-07-27, 修回日期: 1998-09-28, 国家自然科学基金(29773022)资助课题

## 1 计算方法

利用 Mopac 量子化学计算软件包,在 AM1, MNDO 和 PM3 水平上优化  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  各异构体的几何构型. 计算中使用了“Precise”关键字. 以  $C_{60}(I_h)$  和  $C_{70}(D_{5h})$  的直角坐标为初始输入, 只是将相应碳原子用硅原子所代替. 输入构型中不加任何对称性限制. 文中的 *ab initio* 计算利用 Gaussian 94 软件包进行.

## 2 结果与讨论

$C_{60}(I_h)$  是由 12 个五元环和 20 个六元环构成的, 所有碳原子都等同; 而  $C_{70}(D_{5h})$  由 12 个五元环和 25 个六元环构成, 具有 5 种非等同碳原子(图 1). 因此  $C_{59}Si$  只有 1 种异构体, 而  $C_{69}Si$  具有 5 种异构体(A, B, C, D, E)

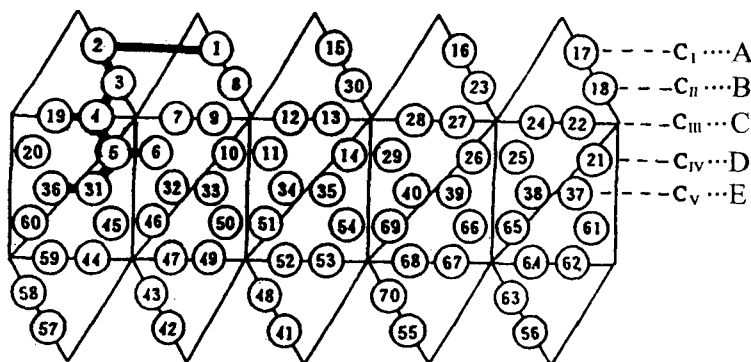


图 1  $C_{70}$  分子结构图

圆圈中的数字表示  $C_{70}$  分子中各碳原子的标号,  $C_I, C_{II}, \dots, C_V$  表示  $C_{70}$  的 5 种不等价碳原子

### 2.1 $C_{59}Si$ 与 $C_{69}Si$ 的稳定性

表 1 列出了  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  的生成热和 HOMO - LUMO 能级差. 作为对比, 表中还列出了  $C_{60}$  和  $C_{70}$  的相应数据.

从表中可以看出, AM1 所给出的  $C_{69}Si$  5 个异构体的生成热差别不大, 生成热最小的异构体 D 与生成热最大的 C 之间的生成热差值也只有 11.4 kJ/mol. 而 PM3 结果中, 生成热最小的异构体 E 与生成热最大的异构体 A 之间的生成热差值为 39.1 kJ/mol, MNDO 结果中, 生成热最小的异构体 E 与生成热最大的异构体 C 之间的生成热差值为 36.9 kJ/mol. MNDO 和 PM3 的计算结果都表明 E 是最稳定的异构体. AM1 结果中, 异构体 D 最稳定, 而次稳定的异构体 E 与 D 的生成热差值只有 1.6 kJ/mol, 我们以 AM1 的优化构型, 用 *ab initio* 3-21G 方法对这 2 个异构体进行单点能计算, 得到了与 MNDO, PM3 一致的结果, 即异构体 E 是  $C_{69}Si$  的最稳定异构体. 从 HOMO - LUMO 能级差来看, 3 种计算方法给出的顺序是相似的, 生成热最低的异构体 E 具有最大的前沿轨道能级差. 几种计算方法得出的生成热和前沿轨道能级差都表明取代位置在赤道的异构体 E 是  $C_{69}Si$  的最稳定异构体. 因此, 实验上得到的  $C_{69}Si$  中异构体 E 的含量要高一些. 从表 1 可见, 除了  $C_{69}Si(E)$  的前沿轨道能级差与  $C_{70}$  持平 (AM1 和 MNDO 结果) 甚至略大

(PM3 结果)之外,  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  其它异构体的前沿轨道能级差都比相应的全碳富勒烯  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  要小, 这意味着除  $C_{69}Si(E)$  外, 硅杂富勒烯  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  对于电子激发的稳定性都小于相应的全碳分子. 我们还可以从硅杂富勒烯分子较小的前沿轨道能隙推测其电子光谱的红移.

表 1  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  各异构体的生成热, 相对生成热 (kJ/mol) 和前沿轨道能级差 (eV)

分子	AM1			MNDO			PM3		
	生成热	相对生成热	前沿轨道能级差	生成热	相对生成热	前沿轨道能级差	生成热	相对生成热	前沿轨道能级差
$C_{60}$	4072.6		6.69	3637.5		6.56	3396.4		6.59
$C_{59}Si$	3979.6		6.11	3581.6		6.00	3398.1		5.69
$C_{70}$	4443.7		5.88	3930.6		5.82	3699.7		5.82
$C_{69}Si(A)$	4364.4	4.60	5.74	3879.9	20.7	5.62	3731.4	39.1	5.59
$C_{69}Si(B)$	4364.3	4.50	5.76	3879.9	20.7	5.65	3707.2	14.9	5.52
$C_{69}Si(C)$	4369.6	9.80	5.60	3896.1	36.9	5.55	3720.0	27.7	5.25
$C_{69}Si(D)^a$	4358.2	-1.60	5.49	3886.5	27.3	5.42	3708.2	15.9	5.13
$C_{69}Si(E)^a$	4359.8	0.00	5.88	3859.2	0.00	5.82	3692.3	0.00	5.84

a): AM1 方法计算所得的  $C_{69}Si(D)$  和  $C_{69}Si(E)$  的生成热几乎相同, 但是在 AM1 优化构型基础上采用 3-21G 基组计算所得的两异构体的单点能分别为 -2885.2967 a.u. 和 -2885.3048 a.u., 所得能量顺序与 AM1 结果相反, 与 MNDO 和 PM3 结果一致.

## 2.2 $C_{59}Si$ 和 $C_{69}Si$ 的原子化热

为了比较  $C_{59}Si$ ,  $C_{69}Si$  与全碳富勒烯分子间的稳定性顺序, 我们根据气相反应  $nC + mX = C_nX_m$  定义  $C_nX_m$  的原子化热  $H_{at}$  如下:

$$H_{at}(C_nX_m) = H_f(C_nX_m) - n H_f(C) - m H_f(X)$$

式中  $H_f(A)$  代表分子或者原子 A 的气态生成热. 很显然,  $H_{at}$  应该是负值, 并且分子越稳定  $H_{at}$  负值越大. MNDO 方法计算所得的  $C_{59}Si$ ,  $C_{69}Si$ , 全碳富勒烯及一些已经合成的异质富勒烯的原子化热列于表 2. 从表 2 可以看出, 硅原子的掺杂并没有提高  $C_{60}$  的稳定性, 但是  $C_{59}Si$  比已经合成的异质富勒烯  $C_{58}B_2$  和  $C_{58}N_2$  要稳定一些. 这表明在适宜条件下合成  $C_{59}Si$  是非常可能的. 同样,  $C_{69}Si$  的稳定性也要比  $C_{70}$  差一些, 但是差异不大, 因此  $C_{69}Si$  也是潜在的合成目标之一.

表 2  $C_{59}Si$ ,  $C_{69}Si$  和其他一些已经合成的异质富勒烯的生成热、原子化热 (kJ/mol), MNDO 结果

分子	生成热	原子化热	分子	生成热	原子化热
$C_{60}$	3637.5	-50029.8	$C_{70}$	3930.6	-58681.3
$C_{59}B$	3348.2	-49917.6	$C_{69}Si(A)$	3879.9	-58402.5
$C_{58}B_2^{[8]}$	3554.5	-49459.5	$C_{69}Si(B)$	3879.9	-58402.5
$C_{59}N$	3423.0	-50090.9	$C_{69}Si(C)$	3896.1	-58386.3
$C_{58}N_2^{[8]}$	3672.4	-49688.1	$C_{69}Si(D)$	3886.5	-58395.9
$C_{59}Si$	3581.6	-49756.2	$C_{69}Si(E)$	3859.2	-58423.2

## 2.3 $C_{59}Si$ 和 $C_{69}Si$ 的电离势、电子亲和势、绝对电负性和整体硬度

由 Koopmann 定理<sup>[9]</sup>得出的  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  的电离势 (IP) 和电子亲和势 (EA) 列于表 3. 杂原子的取代对 HOMO 和 LUMO 能级都造成了影响.  $C_{59}Si$  的电离势和电子亲和势都小于  $C_{60}$ , 同样  $C_{69}Si$  的电离势和电子亲和势也都小于  $C_{70}$ , 这说明与全碳分子  $C_{60}$  和  $C_{70}$  相比, Si 取代的异质富勒烯  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  易于失去电子, 但是得到电子的难度要大些, 或者说, 它们比  $C_{60}$  和  $C_{70}$  容易被氧化, 而难于被还原. 但是硅杂富勒烯的电子亲和势仍为正值, 说明它们得到电子时不仅没

有吸收能量,而且还放出能量,这表明硅杂富勒烯仍容易发生还原形成一价负离子.电化学研究表明,全碳富勒烯  $C_{60}$  和  $C_{70}$  易于被还原而难于被氧化.因此 Si 的掺杂大大改善了富勒烯的氧化还原性能.

表 3  $C_{59}Si$ ,  $C_{69}Si$  及全碳富勒烯分子的电离势 ( $IP$ )、电子亲和势 ( $EA$ )、绝对电负性 ( $\chi$ )、整体硬度 ( $\eta$ ) (单位: eV)

分子	AMI				MNDO				PM3			
	$IP$	$EA$	$\chi$	$\eta$	$IP$	$EA$	$\chi$	$\eta$	$IP$	$EA$	$\chi$	$\eta$
$C_{60}$	9.64	2.95	6.30	3.35	9.13	2.56	5.85	3.28	9.48	2.89	6.19	3.30
$C_{59}Si$	9.06	2.95	6.00	3.06	8.42	2.42	5.42	3.00	8.76	3.07	5.92	2.85
$C_{70}$	9.15	3.27	6.21	2.94	8.67	2.85	5.76	2.91	9.01	3.19	6.10	2.91
$C_{69}Si$ (A)	8.87	3.13	6.00	2.87	8.29	2.67	5.48	2.81	8.63	3.04	5.84	2.80
$C_{69}Si$ (B)	8.88	3.12	6.00	2.88	8.30	2.65	5.48	2.83	8.70	3.18	5.94	2.76
$C_{69}Si$ (C)	8.81	3.21	6.01	2.80	8.23	2.68	5.46	2.78	8.61	3.36	5.99	2.63
$C_{69}Si$ (D)	8.71	3.22	5.97	2.75	8.11	2.69	5.40	2.71	8.50	3.37	5.94	2.57
$C_{69}Si$ (E)	9.01	3.13	6.07	2.94	8.50	2.68	5.59	2.91	8.88	3.04	5.96	2.92

另一方面,分子与亲核试剂的反应活性与其 LUMO 轨道的能量有关, LUMO 轨道能量越低,与亲核试剂反应活性越高;而分子与亲电试剂的反应活性与 HOMO 轨道能量有关, HOMO 轨道能量越高,与亲电试剂反应活性越高.与全碳富勒烯  $C_{60}$  和  $C_{70}$  相比,硅杂富勒烯 LUMO 轨道和 HOMO 轨道能量都提高了,这表明  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  更容易与亲电试剂反应,而发生亲核反应的活性要相对小一些.

1963 年 Pearson<sup>[11]</sup> 提出了“软硬酸碱”理论,并得到了广泛应用.1983 年, Parr 和 Pearson<sup>[12]</sup> 提出了定量求算硬度的方法.绝对电负性  $\chi$  和整体硬度  $\eta$  可定义为:

$$\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad \eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)$$

其中  $E$  是能量,  $N$  是所考察体系的电子数.在有限差分近似下,上式可改写为:

$$\chi = \left( \frac{IP + EA}{2} \right) \quad \eta = \left( \frac{IP - EA}{2} \right) \quad \text{其中 } IP \text{ 为电离势, } EA \text{ 为电子亲和势.}$$

富勒烯可以看作缺电子的 Lewis 酸,易于与富电子的 Lewis 碱发生亲核取代反应. Lewis 酸的硬度越大,越容易与亲核试剂反应.对  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  整体硬度与反应活性的研究也证明了这一点<sup>[13]</sup>.例如,  $C_{60}$  的硬度比  $C_{70}$  大,反应活性也高一些. AM1, MNDO 和 PM3 方法计算的硅杂富勒烯的整体硬度列于表 3.从表 3 可以看出,硅杂富勒烯的硬度比相应的全碳富勒烯要小,因此可以预计它们与亲核试剂的反应活性要相对弱一些.这与从前沿轨道分析的结果是一致的.绝对电负性  $\chi$  是衡量一个分子对电子吸引能力的量度.从表 3 可以看出,硅杂富勒烯的绝对电负性都比相应的全碳富勒烯小,这表明硅杂富勒烯比全碳富勒烯易于失去电子.在  $C_{60} - C_{59}Si$  和  $C_{70} - C_{69}Si$  这样的聚合物中,电子将由硅杂富勒烯向全碳富勒烯转移.

#### 2.4 $C_{59}Si$ 和 $C_{69}Si$ 的几何构型

总的来说,  $C_{59}Si$  和  $C_{69}Si$  各异构体分子中杂原子附近都发生了显著的构型变化. 6-6 位置上的 Si-C 键要比 6-5 位置上的 Si-C 键略短一些,这与  $C_{60}$  及其它异质富勒烯 (如  $C_{58}B_2$ ,  $C_{58}N_2$ <sup>[8]</sup>,  $C_{58}BN$ <sup>[10,14]</sup> 分子中的键长规律是相同的.

MNDO 方法计算所得的  $C_{59}Si$  的主要键长和净电荷数据如图 2 所示.  $C_{59}Si$  具有  $C_s$  对称性, 6-6 和 6-5 位置上的 Si-C 键长分别为 0.166 nm 和 0.174 nm, 六元环和五元环上以 Si 为顶点的键角分别为 110.5° 和 100.7°.而相对应的  $C_{60}$  键长分别为 0.140 nm 和 0.145 nm, 键角分别



- 12 Parr, R. G., Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7512.  
13 K. Choho, W. Langenaeker, G. Van De Woude, P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1995**, 338, 293.  
14 Z. Chen, L. Chen, K. Ma, F. Li, Y. Pan, X. Zhao, A. Tang, J. Feng, *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, 20, 260.

## Theoretical Studies on the Heterofullerenes C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si

CHEN Zhong – Fang      MA Ke – Qin      SHANG Zhen – Feng

PAN Yin – Ming      ZHAO Xue – Zhuang \*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

TANG Ao – Qing

(Theoretical Institute of Chemistry, Jilin University, Changchun, 110023)

**Abstract** A systematic investigation on the molecular structures of silicon – substituted fullerenes C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si has been performed using semiempirical MNDO, AM1 and PM3 methods. The equilibrium geometrical structures, heats of formation, HOMO – LUMO gap energies, heats of atomization, ionization potentials, electron affinities, absolute electronegativities and global hardnesses of C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si have been studied in this paper. The calculation results obtained indicate that both C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si are less stable compared with C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>, but the stability of C<sub>59</sub>Si is higher than those of the already successfully synthesized C<sub>58</sub>N<sub>2</sub> and C<sub>58</sub>B<sub>2</sub>, which means that it can be synthesized experimentally. For C<sub>69</sub>Si, both the heat of formation and the HOMO – LUMO splitting suggest that the isomer E, in which the silicon atom is located in the equator, is in the ground state. The heterofullerenes C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si have smaller ionization potentials (*IP*) and electron affinities (*EA*) as compared with their all – carbon analogues. Thus the redox characteristics of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> can be enhanced by doping. The reactivities of the silicon substituted fullerenes towards an electrophile or a nucleophile are considered based on the frontier molecular orbital (FMO) theory and the HSAB principle. The absolute electronegativities ( $\chi$ ) and global hardnesses ( $\eta$ ) of the silicon substituted fullerenes are both smaller than those of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. Thus the abilities of C<sub>59</sub>Si and C<sub>69</sub>Si to attract electrons to themselves are relatively weaker, and the resistance of the chemical potential to change in the number of electrons are also weaker as compared with their all carbon analogues.

**Keywords** C<sub>59</sub>Si, C<sub>69</sub>Si, AM1, MNDO, PM3

(Ed. WANG Zhi – Bei    SHEN Hong)