

研究简报 ·

富勒烯 C₆₀ 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物的理论研究

吕梅香 曾和平* 谢彦 王婷婷 霍延平*

(华南师范大学化学系 广州 510631)

摘要 利用半经验 AM1 法研究了富勒烯 C₆₀ 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物和富勒烯 C₆₀ 键联四硫富瓦烯衍生物的几何构型, 电子结构. 计算结果显示, 富勒烯 C₆₀ 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物的四硫富瓦烯 (TTF) 平面与 C₆₀ 发生作用, 使其弯曲的程度比富勒烯 C₆₀ 键联四硫富瓦烯衍生物的大, 从而形成一种独特的四硫富瓦烯 (TTF) 平面半包裹 C₆₀ 的空间构型的 D-A 体系. 这很可能是由于 C—S 单键的灵活性造成的. 而且它们的 HOMO 轨道主要分布在四硫富瓦烯 (TTF) 部分, 而 LUMO 轨道则主要分布在 C₆₀ 上. 预测了富勒烯 C₆₀ 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物很有可能在激发态下产生更长寿命的电荷分离态.

关键词 富勒烯 C₆₀ 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物, AM1, 几何构型, 电子结构

Theoretical Study of the [60] Fullerene Sulfur-bridge Covalent Bond Linked Tetrathiafulvalene Derivatives

LÜ, Mei-Xiang ZENG, He-Ping* XIE, Yan WANG, Ting-Ting HUO, Yan-Ping

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The geometry and electronic structure of [60]fullerene sulfur-bridge covalent bond linked tetrathiafulvalene derivatives and [60]fullerene covalent bond linked tetrathiafulvalene derivatives have been calculated by AM1 method. The geometry conformation indicates that C₆₀ has been half-packed by the curved TTF (tetrathiafulvalene) derivatives. Their electronic structures point out that they belong to D-A systems. Their special conformations are probably determined by the flexible C—S bond. It is found that the electron clouds on unoccupied frontier orbitals mainly come from the contribution of C₆₀ moiety, which means that C₆₀ moiety can still accept electrons, while the electron clouds on occupied frontier orbitals mainly concentrate on the TTF addend. A long lived charge separation states may occur in the [60]fullerene sulfur-bridge covalent bond linked tetrathiafulvalene derivatives when it is excited.

Keywords [60]fullerene sulfur-bridge bond covalent linked tetrathiafulvalene derivative, AM1, geometry conformation, electronic structure

寻求和发现具有长寿命的电荷分离态有机光电材料是十分有意义的课题^[1].

富勒烯 C₆₀ 具有三个简并的、能级相对较低的 LUMO 轨道, 能可逆地接受多达 6 个电子, 是一种中等的电子接受体, 其刚性球状结构又使其具有较低电子重组能, 使得 C₆₀ 能与电子给予体结合形成 D-A 电荷转移体系. 在众多的电子给予体中, TTF 家族因其强的给电子能力和平面性而备受瞩目, Guldi 等^[2]理论上曾总结出电荷分离态寿命的延长主要

由两个方面决定: (a) 增加 C₆₀ 和 Donor 之间共价键的长度; (b) 增加 Donor 体的芳香性和平面性. 已有很多合成的 C₆₀-TTF 体系报道^[3~6]. 其中很多富勒烯 D-A 衍生物已经作为光敏层材料被用于光电子器件、分子开关和太阳能电池的研究^[1,6]. 同时富勒烯 C₆₀ 键联四硫富瓦烯衍生物有可能作为室温有机超导体的研究也一直受到化学家和物理学家的关注^[7,8]. 这些都使得分子内和分子间光诱导电子转移作为材料科学的基础研究, 成为当前的研究热点^[9]. Josep 等^[10]和杨

* E-mail: zenghp@scnu.edu.cn

Received November 19, 2003; revised December 30, 2003; accepted April 7, 2004.

国家自然科学基金 (No. 20231020)、广东省自然科学基金 (No. 36585) 重点资助项目.

艳丽等^[11,12]曾报道采用 AM1 研究具有电荷分离态的富勒烯 C_{60} 键联四硫富瓦烯衍生物的电子结构, 发现其 HOMO 轨道集中在四硫富瓦烯衍生物 (TTF) 上, LUMO 轨道则集中在富勒烯 C_{60} 的母体上. 张锁秦等^[13]利用 ZINDO 系列方法, 对富勒烯 C_{60} 键联四硫富瓦烯及其衍生物的结构与理论光谱进行了理论研究. González^[14]等利用半经验 PM3 方法 (Hyperchem 5.0) 计算了 C_{60} -exTTF 衍生物的优化构型, 同时合成了目标产物.

我们设计了目标化合物富勒烯 C_{60} 键联四硫富瓦烯衍生物 (1), 富勒烯 C_{60} 硫桥键联四硫富瓦烯衍生物 (2, 3, 4) (图 1). 试图通过两个甲氧甲酰基和硫桥键联来增强 D-A 体系之间的相互作用. 采用 AM1 半经验分子轨道法 (Hyperchem release 7.0) 对标题化合物进行优化, 研究其空间构型和电子结构, 推测目标产物性能.

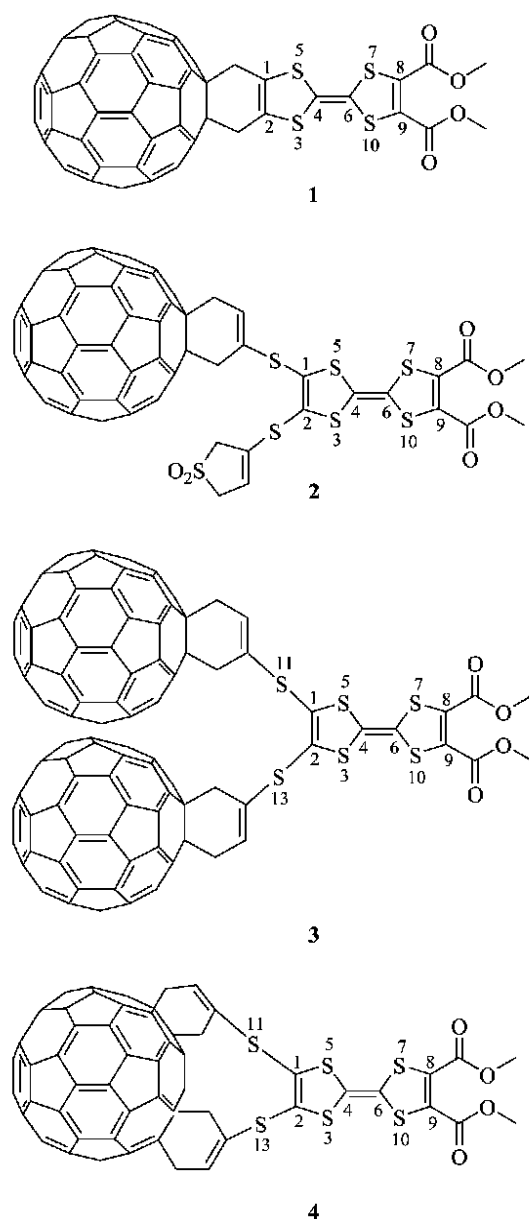


图 1 化合物 1~4 的结构图
Figure 1 Chemical structures of 1~4

1 理论方法

采用较为成熟的 AM1 半经验分子轨道法 (Hyperchem release 7.0) 对标题化合物进行优化, 研究其空间构型和电子结构.

2 计算结果与讨论

2.1 空间构型

本文共研究了四个分子, 其结构式如图 1. 对化合物 1~4 均采用平面构型为初始构型, 然后进行 AM1 几何优化, 最后均得到能量最低的弯曲型 TTF 面. 它们的二面扭转角 α_1 分别为 126.2° , 89.3° , 92.4° , 86.4° . 构型优化后的 2~4 与 1 的 TTF 平面相比发生弯曲程度更大. 其弯曲程度可用两个环平面夹角 α_2 表示, 分别为 177.0° , 175.3° , 171.5° , 172.1° . 需要注意的是化合物 3 中的给电子部分并不是恰好处于两 C_{60} 之间, 而是发生了扭转, 这从 LUMO 中可以很清楚地看出, 电子云很集中地分布在其中一个 C_{60} 上. 而且化合物 3 的弯曲度最大, 是取代基双甲氧甲酰基与 TTF 衍生物对两个 C_{60} 共同作用的结果 (见图 2). 需要注意的是 α_1 并不能够代表 TTF 平面与 C_{60} 之间的空间距离, 因为 TTF 平面可以随着 C—S 单键任意转动, 而不受限制. C—S 单键的柔性, 使得化合物 2~4 的 TTF 平面与 C_{60} 更加接近, TTF 平面发生弯曲程度更大, 形成一种独特的 TTF 半包裹 C_{60} 的空间构型. 构型优化后的一系列数据 (表 1) 说明 2~4 的 D-A 之间的相互作用比 1 更强, 很有可能产生更长寿命的电荷分离态.

r 为化合物 1~4 的原子间距离. 其中 S(5) 原子与 C_{60} 部分的 C 原子的最短距离分别为 0.406, 0.368, 0.351 和 0.362 nm. 1~4 的 S(7) 原子与 C_{60} 部分的 C 原子的最短距离, 分别为 0.699, 0.374, 0.385 和 0.392 nm (见下图 3). 下图可知化合物 3 的 S(5) 原子与 C_{60} 的距离最近, TTF 平面与 C_{60} 的相互作用可能最强.

2.2 电子结构

2.2.1 前线轨道

表 2 列出了化合物 1~4 的 HOMO 和 LUMO 及它们的能隙 $E_{\text{LUMO-HOMO}}$. 与 C_{60} 分子相比, 1~4 的 HOMO 能明显升高, 约 2.1 eV, LUMO 能则改变很小, 导致能隙 $E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 下降, 由 6.69 eV 左右下降到 5.00 eV 左右, 从而使电子更易从基态跃迁到激发态. 深入对化合物 1~4 的前线分子轨道进行分析, 结果表明最高占有轨道 HOMO 电子云主要集中在 TTF 上, 而未占有轨道 LUMO 的电子云主要来自 C_{60} 的贡献. 这一结果与文献^[12]一致. 由以上讨论可知化合物 1~4 的分子轨道能量和分布非常相似, 而且通过它们的空间构型比较, 2~4 的 D-A 相互作用比 1 要更强. 因此 2~4 极有可能产生比 1 寿命更长的电荷分离态.

2.2.2 净电荷

C_{60} 作为一种高度对称的分子, 每个碳的净电荷都是零, 而 C_{60} 与 TTF 衍生物结合后, 由于所构成的新结构是由缺电

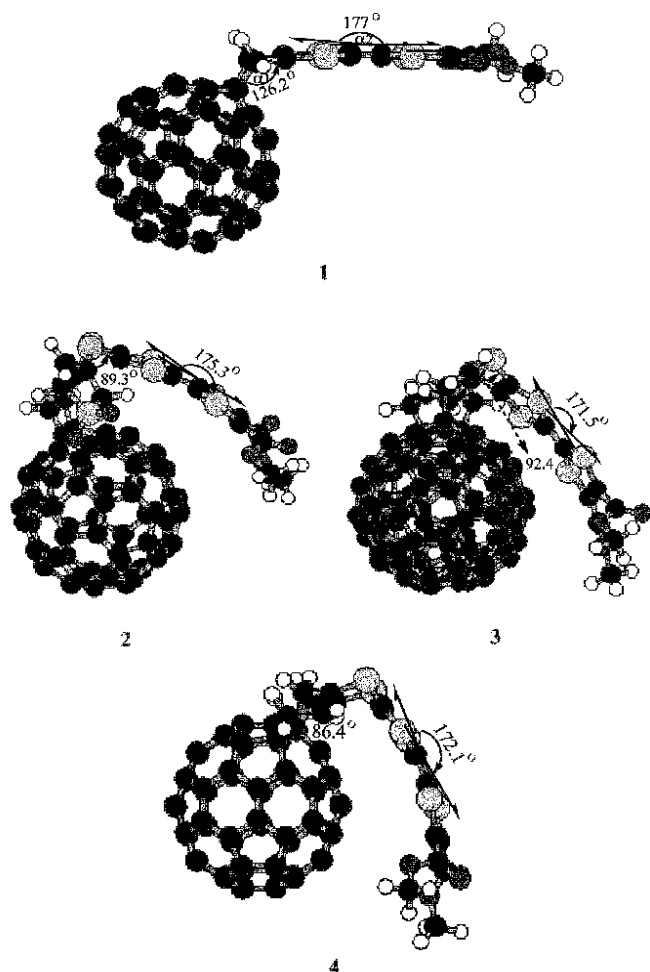


图2 化合物1~4的空间构型

1, 2的位置已在化合物1中标出; 2~4中的 1, 2也在相应位置, 未再作标示

Figure 2 Geometry conformation of 1~4

The localities of 1, 2 have been marked in 1, so we do not mark them in 2~4

子体 C₆₀和富电子体不对称 TTF 衍生物组成,造成了整个分子的电荷重新分布. 计算结果表明, C₆₀部分的 Mulliken 电荷不再为零,而是呈现出一定的负电性,正电荷主要集中在 S 原子上,提供电荷转移的来源. 化合物 1~4 中 C₆₀上的净电荷之和分别为 -0.131, -0.140, -0.264, -0.251. 此结果表明 1~4 这类 D-A 体系在基态下发生了分子内电荷转移,其中 3 中的 C₆₀部分净电荷最负,可能更容易形成长寿命的电荷分离态.

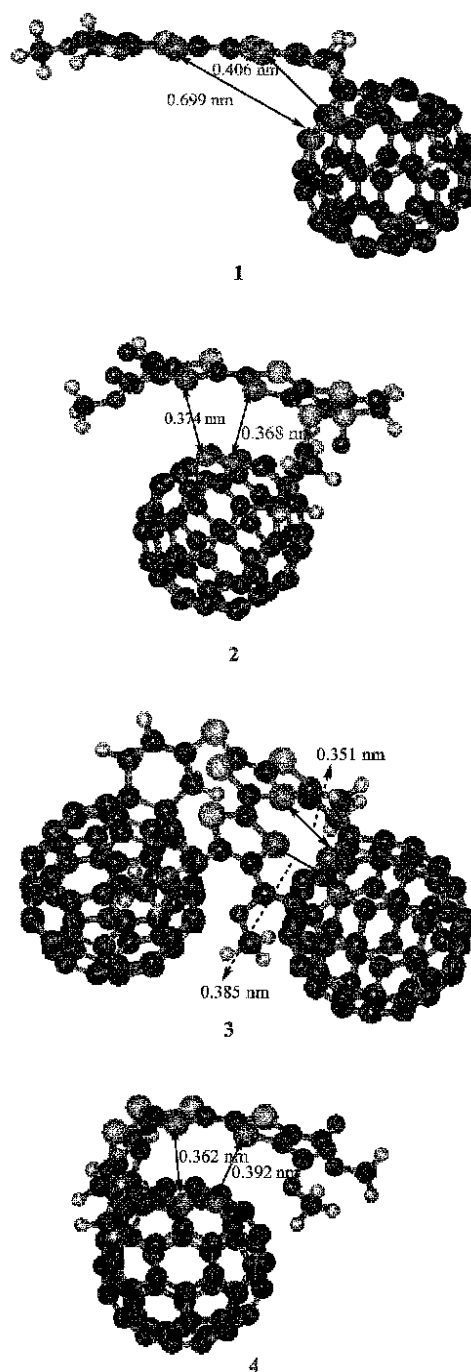
图3 化合物1~4 TTF上的 S(5), S(7)原子与 C₆₀的空间距离Figure 3 Spatial distances of 1~4 between S(5) and C₆₀, S(7) and C₆₀

表1 AM1 方法计算化合物1~4的部分结构参数(r的单位: nm)

Table 1 Some geometry conformation indexes of 1~4 (unit of r: nm)

Compound	r _{C(1) —(2)}	r _{C(2) —S(3)}	r _{S(3) —C(4)}	r _{C(4) —(6)}	r _{C(6) —S(7)}	r _{S(7) —C(8)}	r _{C(8) —C(9)}	1	2
1	0.134	0.183	0.182	0.133	0.181	0.184	0.136	126.2°	177.0°
2	0.137	0.168	0.168	0.135	0.169	0.169	0.136	89.3°	175.3°
3	0.137	0.168	0.168	0.135	0.169	0.169	0.136	92.4°	171.5°
4	0.136	0.170	0.168	0.135	0.170	0.168	0.134	86.4°	172.1°

表2 1~4, C₆₀和 TIF 前线轨道的部分量化指数Table 2 Some quantum chemistry indexes of 1~4 and C₆₀, TIF

	HOMO/eV	LUMO/eV	E _{LUMO-HOMO} /eV	H _f /(kJ·mol ⁻¹)
C ₆₀	-9.643	-2.947	6.696	231.55
TIF	-7.091	0.027	7.064	12.74
1	-7.598	-2.771	4.827	200.69
2	-7.679	-2.695	4.984	433.38
3	-7.594	-2.783	4.811	435.44
4	-7.571	-2.500	5.071	213.93

另外,表3所列的原子电荷表明,化合物1~4上S(7)原子所带正电荷密度(Q)均较TIF大,可能是受邻近双甲氧酰基的影响.2~4上S(5)原子较大的正电荷,可能是受邻近C—S单键的影响.带正电的TIF部分与带负电的C₆₀部分相互作用,形成D-A结构,如化合物3(图4),电荷主要流向其中一个受体C₆₀.化合物2~4的S原子的数目比1多,而且由于C—S单键的柔性,使它们能够更好地与C₆₀部分相互作用.

表3 化合物1~4的部分净电荷和偶极矩(D)

Table 3 Charges and dipoles (D) of 1~4

	Q _{S(5)}	Q _{C(4)}	Q _{C(6)}	Q _{S(7)}	Q _I	Q _{II}	Q _{III}	Dipole moment
1	0.416	-0.447	-0.442	0.439	0.017	0.113	-0.131	2.017
2	0.513	-0.541	-0.556	0.565	0.023	0.117	-0.140	5.668
3	0.484	-0.534	-0.552	0.578	0.011	0.253	-0.264	4.596
4	0.497	-0.568	-0.546	0.553	0.014	0.237	-0.251	5.540

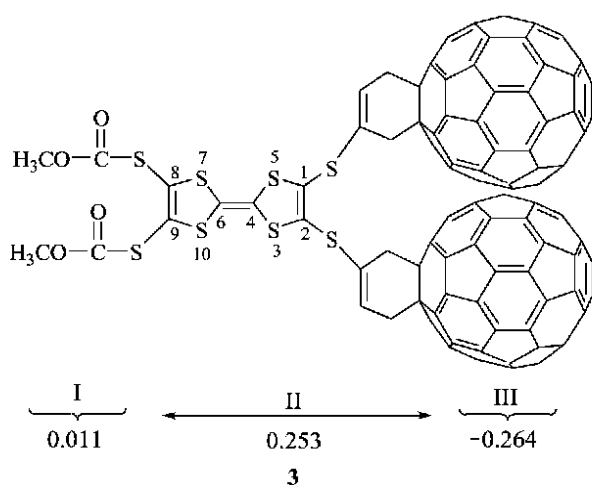


图4 化合物3的Mulliken电荷

Figure 4 Mulliken charge distribution of compound 3

2.3 结论

采用AMI法对化合物2~4与1进行对比研究,发现由于柔性C—S单键及双甲氧甲酰基的引入,使得TIF平面发生了较大弯曲,从而形成一种独特的TIF平面半包裹C₆₀的

空间构型.通过对其几何构型和电子结构的分析,发现化合物2~4的TIF面与C₆₀的相互作用要强于化合物1,其中化合物3的作用最强.通过与化合物1比较,我们推测本工作设计的目标分子2~4极有可能在激发态下产生更长寿命的电荷分离态,为进一步合成所设计的目标分子试验提供了理论依据.

References

- Wudl, F. J. *Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1959.
- Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2000**, *5*, 321.
- Martín, N.; Sanchez, L.; Seoane, C. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979.
- Guldi, D. M.; González, S.; Martín, N.; Antón, A.; Garh, J.; Orduna, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978.
- Segura, J. L.; Preigo, E. M.; Martín, N.; Luo, C.; Guldi, D. M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4021.
- Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Chem. Commun.* **2003**, *17*, 2116.
- Girlando, A.; Masino, M.; Della Valle, R. G.; Brillante, A.; Venuti, E. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1273.
- Schön, J. H.; Kloc, C. B. *Science* **2001**, *293*, 2432.
- (a) Zeng, H.-P.; Eguchi, S. *Synth. Lett.* **1997**, *2*, 175.
(b) Zeng, H.-P. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 464 (in Chinese).
(曾和平, 化学学报, **2000**, *58*, 464.)
(c) Zeng, H.-P.; Zeng, Z.; Yang D. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 567.
(d) Zeng, H.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 1231.
(e) Zeng, H.-P. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1546.
(f) Zeng, H.-P. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1007.
(g) Zeng, H.-P. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1543 (in Chinese).
(曾和平, 化学学报, **2002**, *60*, 1543.)
(h) Zeng, H.-P. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*, 1025.
(i) Zeng, H.-P. *Synth. Met.* **2003**, *135*, 829.
(j) Zeng, H.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 447 (in Chinese).
(曾和平, 有机化学, **2003**, *23*, 447.)
- Josep, L.; Jaume, V.; Jose, V.-G.; Jose, L. B.; Rafael, G.-M.; Concepció, R. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5201.
- Zhao, M. S.; Dai, Z. X.; Zhou, J.; Li, G. H. *Chin. J. Chem. Phys.* **1999**, *12*, 87 (in Chinese).
(赵明山, 代作晓, 周军, 李国华, 化学物理学报, **1999**, *12*, 87.)
- Yang, Y. L.; Chen, J. C.; Zeng, H. P.; Xu, X.; Xu, Z. G. *Chin. J. Chem. Phys.* **2003**, *16*, 185 (in Chinese).
(杨艳丽, 陈京才, 曾和平, 许旋, 徐志广, 化学物理学报, **2003**, *16*, 185.)
- Zhang, S. Q.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Fu, W.; Li, Y. X. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1582 (in Chinese).
(张锁秦, 封继康, 任爱民, 付伟, 李耀先, 化学学报, **2000**, *58*, 1582.)
- González, S.; Martín, N.; Guldi, D. M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 779.

(A0311198 SONG, J. P.; FAN, Y. Y.)