

# 双噻吩基四硫富瓦烯富勒烯 C60 几何构型与电子结构的理论研究\*

杨艳丽, 陈京才, 曾和平\*\*, 许旋, 徐志广

(华南师范大学化学系, 广州 510631)

**摘要:** 利用半经验 AM1 法研究双噻吩基四硫富瓦烯富勒烯-C60(BTTTF-C60)和四硫富瓦烯-C60(TTF-C60)的几何构型、电子结构和前线轨道. 计算结果显示, 两化合物的 TTF 面发生弯曲, 形成独特的空间构型, 电子结构的分析表明其原因是由 C60 与 TTF 或 BTTTF 的相互作用引起的. C60 的 LUMO 能与 BTTTF 的 HOMO 能接近, 易发生 D-A 反应, 形成 BTTTF-C60. BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 LUMO 能仍较低. LUMO 分布集中在 C60 部分, 表明 BTTTF-C60 的 C60 母体仍可接受电子. 另外对两分子的电荷分布、HOMO 及 LUMO 的分析比较, 表明所设计的 BTTTF-C60 分子可能产生与 TTF-C60 分子类似的电荷分离态.

**关键词:** 双噻吩基四硫富瓦烯富勒烯-C60; AM1; 电子结构; 几何构型

中图分类号: O626 文献标识码: A

## Theoretical Study on the Electronic Structure and Geometry of BTTTF-C60\*

Yang Yanli, Chen Jingcai, Zeng Heping\*\*, Xu Xuan, Xu Zhiguang

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

**Abstract** The geometry, electronic structure and frontier orbitals of bis-thiophenyl-tetrathiafulvalene-C60(BTTTF-C60) and Tetrathiafulvalene-C60(TTF-C60) have been calculated by AM1 method. The results indicate that the geometries of BTTTF-C60 and TTF-C60 are curved. The curved geometry conformation is probably caused by the charge interaction between C60 and TTF, C60 and BTTTF respectively. Because the LUMO energy of C60 is close to the HOMO energy of BTTTF, the D-A reaction to BTTTF-C60 takes place easily. The LUMO energies in BTTTF-C60 and TTF-C60 are low and their orbitals distribution is mainly shown in C60 section, which means C60 section can still accept electrons. The analyses of charge population and molecular orbitals distribution, the property of BTTTF-C60 is similar to TTF-C60. A charge-separated state may occur in BTTTF-C60 when it is excited.

**Key words** BTTTF-C60, AM1, Electronic structure, Geometry conformation

### 1 引言

富勒烯 C60 因其独特的结构、性质而引起广泛关注. 理论计算和实验表明, C60 具有三个简并的能

级相对较低的 LUMO, 能可逆地接受多至 6 个电子, 是一种中等的电子接受体(Acceptor)<sup>[1]</sup>, 其刚性球状结构又使其具有较低电子重组能<sup>[2]</sup>, 使得 C60 能与电子给予体(Donor)结合形成 D-A 电荷转移体系, 已有许多这样的基于 C60 的 D-A 体系出

\* 国家自然科学基金资助项目(20071012)、教育部高校骨干教师资助计划(2588)和广东省自然科学基金资助项目(000700). \*\* 通讯联系人, E-mail: zenghp@scnu.edu.cn 收稿日期: 2002-06-22; 修回日期: 2002-11-20.

现<sup>[1,3,4]</sup>. 在众多的给体中, 四硫富瓦烯(TTF)家族因其强的给电子能力而备受瞩目, 已有很多合成的 C60-TTF 体系报道<sup>[1,5-9]</sup>. Josep Llacay 等曾报道了采用 AM1 研究两个具有电荷分离态的 TTF-C60 衍生物的电子结构与轨道, 发现其 HOMO 集中在 TTF 取代基上, LUMO 则集中在 C60 母体上<sup>[10,11]</sup>.

本工作设计了双噻吩基四硫富瓦烯-C60(BTTTF-C60)目标分子(见图 1), 拟通过两个噻吩环改善共轭程度, 增加电荷分离态的寿命. 采用 AM1 半经验分子轨道法对标题化合物进行计算, 研究其电子结构.

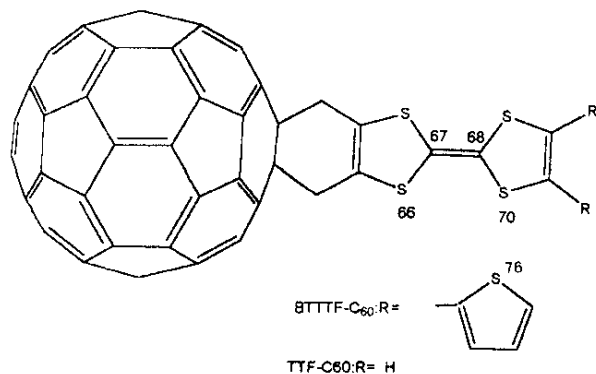


图 1 BTTTF-C60 与 TTF-C60 的结构

Fig. 1 Structures of BTTTF-C60 and TTF-C60

## 2 计算方法

为了与前人的理论研究保持可比性, 本工作采用较为成熟的, 且计算精度较优的半经验分子轨道法 AM1 方法<sup>[12]</sup>对 BTTTF-C60 分子进行全优化, 得到其优势构型(见图 2), 并计算其电子结构. 为了与 BTTTF-C60 进行对比, 采用 AM1 对具有电荷分离态的 TTF-C60 进行计算. 计算过程应用 HyperChem6.0 软件.

## 3 结果与讨论

### 3.1 分子构型

张锁秦等采用 ZINDO 优化其它一些 C60-TTF 的分子<sup>[13]</sup>, 其结果显示 TTF 骨架保持共平面构型. 而 Josep Llacay 等虽对 TTF-C60 进行 AM1 研究<sup>[10]</sup>, 但未报道其优化构型. 根据张锁秦等的结论<sup>[13]</sup>, 本工作对 BTTTF-C60 和 TTF-C60 均采用平面构型为初始构型进行 AM1 几何优化, 结果得到能量更低的弯曲型(见图 2), 说明弯曲型比平面型稳定. 由于 AM1 法对基态分子几何优化及计算均优于 ZINDO

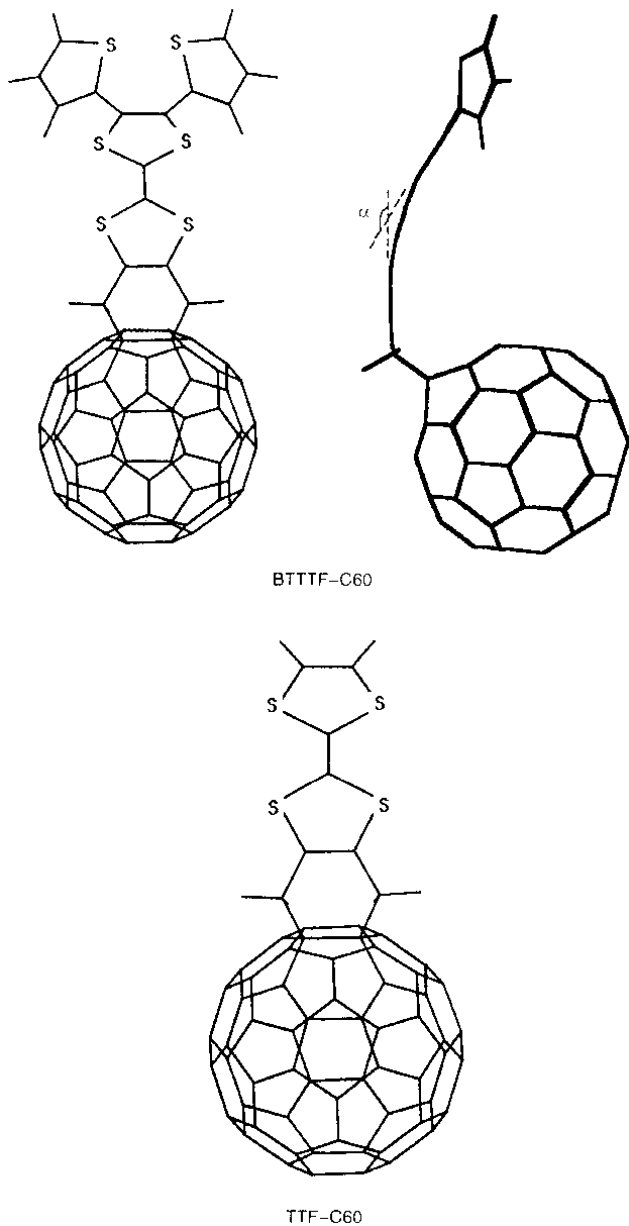


图 2 化合物 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的构型示意图

Fig. 2 Geometry conformations of BTTTF-C60 and TTF-C60

法, 同时考虑缺电子体 C60 与富电子体 TTF 的相互作用, 所以, 本工作采用 AM1 优化的 TTF 骨架发生弯曲的构型, 似乎更加合理.

对化合物 BTTTF-C60 和 TTF-C60 几何优化得到能量最低的优势构型见图 2. C60 分子属于 Ih 点群, 与 TTF 连接后, 对称程度下降为 Cs 点群, 其对称面经过 C67 - C68 键(见图 1)平分整个分子. TTF 分子为平面构型, 而 TTF 作为取代基与 C60 连接成为 TTF-C60, TTF 骨架显著呈现弯曲形状(图 2), 其弯曲程度可用 TTF 骨架中两个环平面夹角  $\alpha$  表示. TTF-C60 的  $\alpha$  角为  $165.6^\circ$ , 接入双噻吩基, 成为化合

物 BTTTF-C60 后,  $\alpha$  角减少为 157.0°. 与 TTF-C60 相比, 双噻吩基引入成为 BTTTF-C60 后, 导致 TTF 取代基骨架更加弯曲, 形成独特的空间构型.

### 3.2 分子轨道

在构型优化的基础上, 对 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的分子轨道和电子结构进行计算. 表 1 中列出 C60、TTF、BTTTF、BTTTF-C60 和 TTF-C60 分子的 HOMO、LUMO 及它们的能隙  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ . 表中括弧内是 Josep Llacy 的计算结果<sup>[10]</sup>, 与本工作对化合物 TTF-C60 的计算结果十分接近, 说明我们计算的构型及结果是正确的. C60 的 LUMO 能较低, 与 BTTTF 和 TTF 的 HOMO 能级差较小(能级差分别为 4.32、4.31 eV). 故形成 BTTTF-C60 和 TTF-C60 时,

部分电荷可以从 BTTTF 和 TTF 取代基转移到 C60 上. 所得两个化合物 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 LUMO 能仍然较低, 仍可做电子接受体, 进行进一步 D-A 反应引入第二个取代基. 与 C60 分子相比, BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 HOMO 能明显升高约 2.3 eV, 但 LUMO 变化不大, 导致  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$  下降. 其  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$  由 C60 的 6.66 eV 下降为 TTF-C60 的 4.497 eV 及 BTTTF-C60 的 4.47 eV, 从而令电子更易从基态跃迁到激发态.

前线轨道在化学反应中起着重要作用, 其中 HOMO 轨道与给电子性质有关, LUMO 轨道与接受电子性质有关. BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 HOMO 与 LUMO 轨道分布图见图 3.

表 1 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的部分量子化指数

Table 1 Some quantum chemistry indexes of BTTTF-C60 and TTF-C60

	HOMO/eV	LUMO/eV	$E_{\text{LUMO-HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{total}}/(\text{kJ/mol})$	$E^a/(\text{kJ/mol})$	$\alpha/(\text{°})$
C60	-9.64	-2.98	6.66	-738256		
TTF	-7.30	-0.39	6.91	-181676		
BTTTF	-7.29	-0.54	6.75	-323218		
TTF-C60	-7.302(-7.285) <sup>[10]</sup>	-2.805(-2.816) <sup>[10]</sup>	4.497(4.469) <sup>[10]</sup>	-920151	-219	165.6
BTTTF-C60	-7.26	-2.79	4.47	-1061706	-232	157.0 <sup>a</sup>

a. Combined energy.

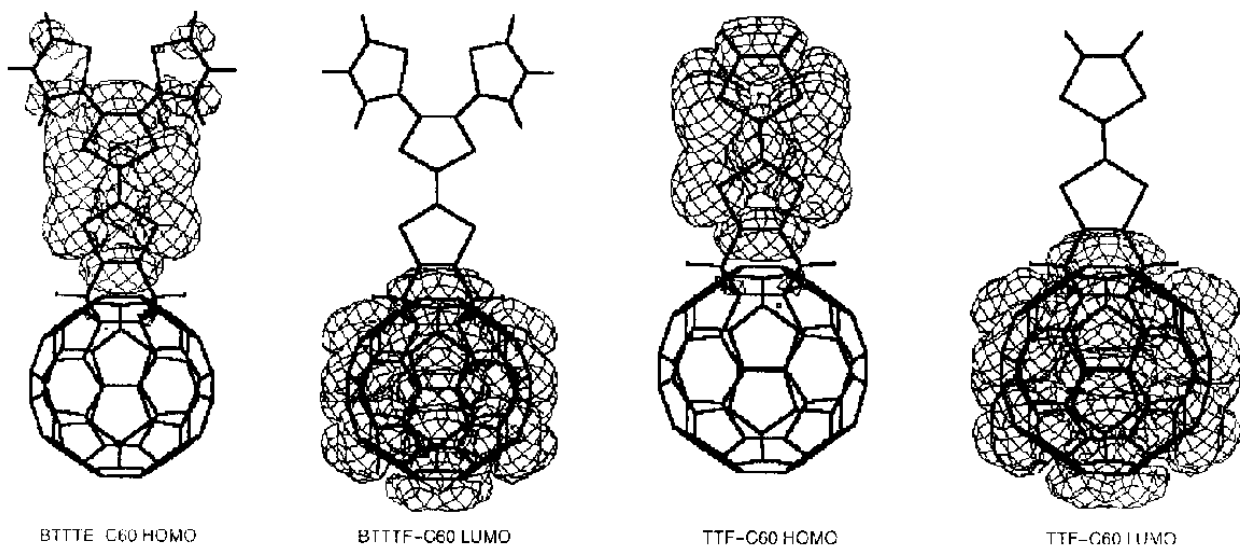


图 3 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 HOMO 与 LUMO 轨道分布图

Fig. 3 Molecular orbitals of BTTTF-C60 and TTF-C60

深入对化合物 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的分子轨道进行分析,结果表明前线轨道中的 HOMO 及其附近的占据轨道,主要分布集中在 TTF 的骨架上, HOMO 轨道为  $\pi$  轨道,这反映了 TTF 取代基为富电子基团特性. 其 LUMO 轨道及其附近的空轨道主要集中在 C60 部分(见图 3),这一结果与文献 [10] 一致. 由于 LUMO 与接受电子性质有关,表明 BTTTF-C60 和 TTF-C60 分子中的 C60 部分仍然可以接受电荷,即可作为受体进行 D-A 反应,引入新的取代基,或者接受电子,产生电子转移. 而当分子受到激发时,电子从 HOMO 向 LUMO 跃迁,即电子从 TTF 或 BTTTF 取代基向 C60 部分转移.

化合物 TTF-C60 被 Josep Llacay 证实为具有短时的电荷分离态的化合物<sup>[10]</sup>. 由以上的讨论可知, BTTTF-C60 与 TTF-C60 的 HOMO、LUMO 能量及其  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$  值非常接近,而且具有非常相似的 HOMO 和 LUMO 轨道分布,因此,化合物 BTTTF-C60 极可能产生与 TTF-C60 类似的电荷分离态.

### 3.3 电子结构

C60 作为高对称性分子,每个碳的净电荷都是零. C60 与取代基结合后,由于所构成的新结构由缺电子体 C60 与富电子体 TTF 组成,造成了整个分子内电荷的重新分布. 计算结果表明,当取代基与碳笼相结合后, C60 部分的 Mulliken 电荷不再为零,而是呈现出一定的负电性, TTF-C60 和 BTTTF-C60 中的 C60 净电荷之和分别为  $-0.142$  和  $-0.140$  eV(表 2). 此结果表明作为 Donor-Acceptor 体系的 BTTTF-C60 和 TTF-C60,在分子内发生电荷转移,电子从 TTF 或 BTTTF 向 C60 部分迁移,使 C60 母体的缺电子程度稍为缓和,但 BTTTF-C60 和 TTF-C60 的 LUMO 能量与 C60 的 LUMO 能量接近,仍可接受电子. 从表 2 可知,化合物 BTTTF-C60 的偶极矩为  $3.884$  D,比化合物 TTF-C60 的偶极矩值  $3.291$  D 大  $0.593$  D,接入噻吩基后的 BTTTF-C60,其分子内 Donor-Acceptor 体系的空间距离增大,将有利于电荷分离态的稳定及其存在寿命的延长.

另外,表 2 所列的原子电荷表明, TTF 和 BTTTF 取代基上的 S 原子(S70、S76)带正电荷,对于 BTTTF-C60 来说,分子的 S 原子(S76、S70),特别是 S76 的正电荷密度较大,两 S 原子与带负电 C60 部分相作用,这是使 TTF 骨架发生弯曲的重要原因. S76、S70 与 C60 部分的最短距离为  $0.96$  和

$0.62$  nm.

表 2 BTTTF-C60 和 TTF-C60 部分电荷和偶极矩  
Table 2 Charges and dipoles of BTTTF-C60 and TTF-C60

Geometry	$Q_{S66}$	$Q_{C67}$	$Q_{C68}$	$Q_{S70}$	$Q_{S76}$	$Q_{C-60}$	Dipole(D)
TTF-C60	0.501	-0.528	-0.507	0.468		-0.142	3.291
BTTTF-C60	0.504	-0.528	-0.527	0.492	0.585	-0.140	3.884

总之,采用 AM1 对 BTTTF-C60 和 TTF-C60 几何优化并计算,发现其 TTF 面均发生弯曲. 通过对其电子结构分析表明,其原因是由 C60 与 TTF 和 BTTTF 的相互作用引起的. 另外,对 BTTTF-C60 和 TTF-C60 电荷分布、HOMO 及 LUMO 的分析和比较,表明本工作设计的 BTTTF-C60 分子可能产生与 TTF-C60 分子类似的电荷分离态.

### 参 考 文 献

- [1] Nazario Martín, Luis Sánchez, Beatriz Illescas, Ignacio Pérez. *Chem. Rev.*, 1998, **98**:2527
- [2] Dirk M. *Chem. Commun.*, 2000:321
- [3] Maurizio Prato, Michele Maggini, Cristina Giacometti, Gianfranco Scorrano, et al. *Tetrahedron*, 1996, **52**:5221
- [4] Beatriz M. Illescas, Nazario Martín. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**:5986
- [5] Nazario Martín, Luis Sánchez, Carlos Seoane, et al. *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**:5979
- [6] Klaus B Simonsen, Valery V Konovalova, Tatyane A Konovalova, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1999, **2**:657
- [7] Nazario Martín, Luis Sánchez, Dirk M Guldi. *Chem. Commun.*, 2000, 113
- [8] Nazario Martín, Ignacio Pérez, Luis Sánchez, Carlos Seoane. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**:5690
- [9] Dirk M Guldi, Susana Gonzalez, Nazario Martin, et al. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**:1978
- [10] Josep Llacay, Jaume Veciana, Jose Vidal-Gancedo, et al. *J. Org. Chem.*, 1998, **63**:5201
- [11] Zhao Mingshan(赵明山), Dai Zuoxiao(代作晓), Zhou Jun(周军), Li Guohua(李国华). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **12**:87
- [12] Mischael J S. Dewar, Eve G Zoebisch, Eamonn F Healy. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, **107**:3902
- [13] Zhang Suoqin(张锁秦), Feng Jikang(封继康), Ren Aimin(任爱民), et al. *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2000, **58**:1582