

2-(4,5-二硫甲基-1,3-二硫环戊烯基)-3,4-富勒吡咯烷的合成表征及电子光谱的 INDO/S 研究*

朱玉兰^{a,b,**}, 尹起范^a, 曹丽^b, 杨彦杰^b, 阚玉和^{a,c}, 苏忠民^c

(a. 淮阴师范学院化学系, 淮安 223001; b. 延边大学理工学院化学系, 延吉 133002;

c. 东北师范大学化学学院功能材料化学研究所, 长春 130024)

摘要: 通过亚胺叶立德与 C_{60} 发生 1,3-偶极环加成反应的方法, 合成了一种新的具有分子内给-受体系的 C_{60} 吡咯烷衍生物 2-(4,5-二硫甲基-1,3-二硫环戊烯基)-3,4-富勒吡咯烷 ($C_{66}H_9NS_4$), 以红外、元素分析、核磁共振氢谱、紫外进行了表征. 运用 Gaussian98 量子化学程序包, 利用密度泛函的方法对分子的几何构型进行了优化, 在优化的基础上, 应用 INDO/S 的方法计算了化合物的电子光谱, 计算结果表明, $C_{66}H_9NS_4$ 的光谱吸收在 438.9 nm, 与实验值 431.4 nm 基本一致.

关键词: C_{60} ; 电子光谱; B3LYP; INDO/S

中图分类号: O624 文献标识码: A

Synthesis of 2-(4,5-dimercapto methyl-1,3-dithiolelyl)-3,4-[60]Fullerene Pyrrolidine and Its Theoretical Studies of the Electronic Spectra*

Zhu Yulan^{a,b,**}, Yin Qifan^a, Cao Li^b, Yang Yanjie^b, Kan Yuhe^{a,c}, Su Zhongmin^c

(a. Department of Chemistry, Huaiyin Teacher's College, Huai'an 223001;

b. Department of Chemistry, Science and Engineering College, Yanbian University, Yanji 133002;

c. Institute of Functional Material Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract Being an electron deficient polyene, [60] Fullerene (C_{60}) is prone to radical and nucleophilic addition reactions as well as to cycloadditions. Various [2+n] cycloaddition reactions show considerable promise for functionalization of the fullerene sphere, the reactions with $n = 1, 2, 3$ and 4 being most typical. Among the [4+2], [3+2], [2+2] and [2+1] cycloaddition reactions, the [3+2] addition has been widely studied. 1,3-Dipolar cycloaddition of azomethine ylide prepared via the reaction between amino acetic acid and 4,5-dimercapto methyl-1,3-dithiolelyl (DMIT) to C_{60} rises to novel C_{60} pyrrolidine derivative $C_{66}H_9NS_4$. The molecular structure is identified and characterized by FTIR, UV-Vis, H-NMR and elementary analysis. The electronic spectrum of the title compound is studied by using INDO/S method on the basis of the optimized geometries with B3LYP/6-31G(d) method. It is shown that the exception of the absorption is beyond 438.9 nm. The calculated results are essentially consistent with experimental values.

Keywords C_{60} , Electronic spectra, B3LYP, INDO/S

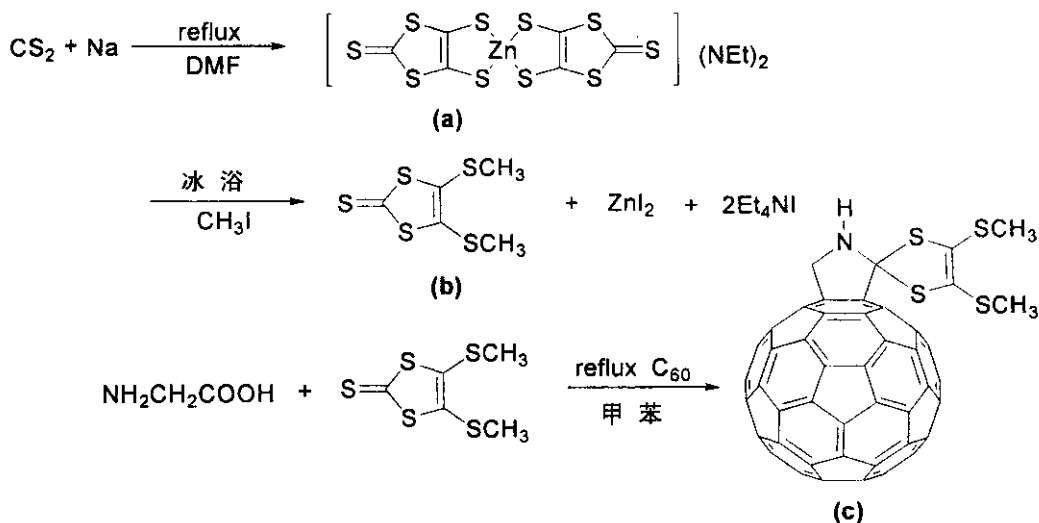
* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20162005) and Jilin Provincial Department of Education Natural Science Foundation of China (20038).

** Corresponding author, E-mail: ylzhu1998@263.net Received 8 April 2003; in final form 4 August 2003.

1 引言

[60]富勒烯^[1](简称C₆₀)独特的结构赋予了它一些特殊的化学物理性质,并引起了许多科学家的关注^[2-5].由于C₆₀具有明显的化学活性,在C₆₀的笼状结构上引入特性基团进行化学修饰,对于C₆₀的功能化有着十分重要的意义^[6,7].C₆₀既是电子给体又是电子受体,它最多能失去或得到6个电子^[8],故可与其它的受体或给体复合发生电荷转移,形成电荷转移复合物. Josep 等将四硫富瓦烯(TTF)与C₆₀

通过六员环结构联系起来^[9],构造出分子内给-受(Donor-Acceptor)体系,此类研究目前仍是比较活跃的领域^[10,11].本工作通过亚胺叶立德与C₆₀发生1,3-偶极环加成反应^[12-16],将具有给电子能力的4,5-二硫甲基-1,3-二硫代环戊烯基(DMIT)的官能团接枝到C₆₀骨架上,构造出分子内给-受体体系,合成出了一种新的C₆₀吡咯烷衍生物2-(4,5-二硫甲基-1,3-二硫代环戊烯基)-3-4-富勒吡咯烷(C₆₆H₉NS₄),对其进行了分离和表征,采用INDO/S的方法计算了化合物的电子光谱.目标产物的合成路线如下:



2 实验

2.1 仪器和试剂

国产 WRS-1A 型数显熔点仪,美国 PE 公司 2400 型元素分析仪,日本岛津 UV-265 型紫外-可见分光光度计,美国 PE 公司 FTIR-1730 型红外光谱仪, BRUKER AC-80 型核磁共振仪.

C₆₀的纯度大于 99.9%,甲苯经过无水无氧处理,柱层析采用青岛海洋化工厂生产的(50~75 mm)硅胶,其它试剂均为市售分析纯.

2.2 目标产物的合成

2.2.1 4,5-二硫甲基-1,3-二硫代环戊烯-2-硫酮(b)的合成:按文献^[17]的方法制备了1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基合锌酸四乙基铵(a).称取 14.5 g 化合物(a)溶于 50 mL 丙酮中, N₂ 保护下缓缓滴加 6 mL CH₃I, 室温下搅拌反应 30 min 后,加热回流 5~6 h, 静置过夜.抽滤,得到黄色固体,用无水乙醇重结晶三次,得金黄色晶体(b) 3.5 g, 产率: 85%, m. p.: 101.9~102.5 °C (文献值^[17]: 101~102 °C).

2.2.2 标题化合物(c)的合成:准确称取 72 mg C₆₀溶于 70 mL 精制的甲苯中, N₂ 保护下室温搅拌 20 min,待 C₆₀完全溶解后加入 30 mg 氨基乙酸和 90.4 mg 化合物(b),继续在 N₂ 保护下室温搅拌 30 min,然后升温回流 42 h,反应停止后慢慢冷却至室温,滤液用旋转蒸发仪浓缩后,以 50~75 mm 硅胶填充柱,甲苯:石油醚 = 1:5 为洗脱剂进行分离,蒸去溶剂重结晶得到黑褐色的晶体,真空干燥后目标产物 C₆₆H₉NS₄ 为 12.3 mg, 产率 14.1%.

2.3 标题化合物的谱学性质

元素分析实验值(%)(计算值)为:C: 84.4 (83.99), H: 0.87(0.95), N: 1.47(1.48), S: 13.16(13.58) 结果表明产物的组成与设计合成的分子式组成基本一致.¹H-NMR(CDCl₃), δ: 1.53(s-CH₃), 1.86(s-CH₃), 2.63(s-NH-), 3.49(d-CH-), 4.76(d-CH-).在 FTIR(KBr 压片)谱中 ν(cm⁻¹): 3431.8(N-H 拉伸振动); 2943、2921、2850(C-H 拉伸振动); 808(C-S 拉伸振动); 1461.8、1212、524(C₆₀ 的骨架振动吸收峰)^[18].与纯 C₆₀相比,产物的 UV-Vis 光谱也发生了

一定的变化(图1)。

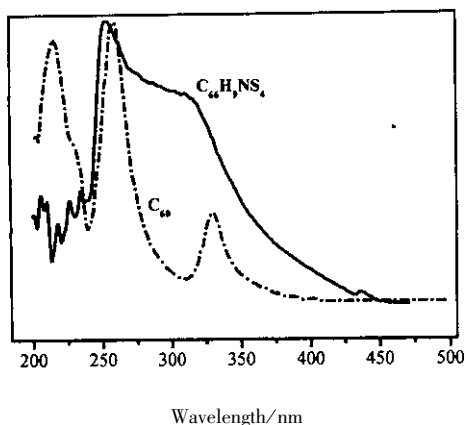


图1 C_{60} 和 $C_{66}H_9NS_4$ 的电子光谱

Fig. 1 Electronic spectrum of C_{60} and $C_{66}H_9NS_4$

由于自由的 $C_{60}(I_h)$ 有高度的对称性,其主要吸收峰都在近紫外区(328、256、227、211 nm),吸收数目少且强度高,而在可见区的吸收是禁阻的。从图1中可以看出,除了在256.6、285.6、309.8 nm处有3个吸收峰外,而且在431.4 nm出现一个新的吸收峰,这是 C_{60} 上[6,6]加成反应的特征吸收峰。由于反应后吡咯环及DMIT的引入,破坏了产物的对称性,跃迁性质发生改变,使得在410 nm以上可见光区出现衍生物的特征吸收峰。实验结果表明, C_{60} 与DMIT相互发生了作用。

3 理论计算

3.1 计算模型和理论方法

我们以 I_h 对称的 C_{60} 优化几何构型为初始输入,球心为坐标原点构建分子模型。运用 Gaussian98 量子化学程序包,采用密度泛函的方法,在 B3LYP/6-31G(d)水平上对 $C_{66}H_9NS_4$ 分子的几何构型进行了优化,得到最稳定几何构型。在优化构型的基础上用 INDO/S 方法计算了 $C_{66}H_9NS_4$ 的电子光谱^[19-21]。

3.2 稳定的几何结构

首先采用半经验 AM1 方法对 $C_{66}H_9NS_4$ 分子几何构型进行初步优化,然后采用密度泛函的方法对分子的构型进行进一步优化,得到稳定的标题化合物(c)的几何构型。图2是标题化合物的优化构型,并给出了构型的不同侧面。优化的结果表明,由于取代基的引入,破坏了 C_{60} 的对称性,与取代基相接的两个碳原形成的单键的键长要比其它含有共轭成分

的键长要长,因而这两个碳原子略突出 C_{60} 的面,使 C_{60} 部分构成一个不规则的球体。

从优化几何构型可以看出,产物的吡咯环上 N 原子位于吡咯环平面之后,吡咯环发生扭曲,这是吡咯环上的取代基和 C_{60} 协同作用的结果。C-N 的键长分别为 0.1449 和 0.1453 nm,略大于标准 C-N 的键长。

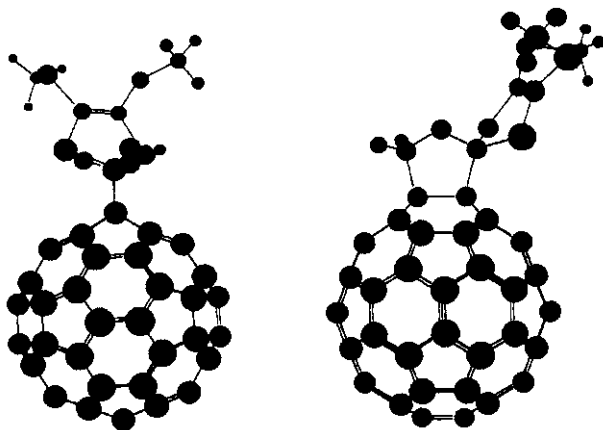


图2 标题化合物的优化几何构型

Fig. 2 The optimized geometric structure of $C_{66}H_9NS_4$

3.3 电子结构和电子光谱

表1为此化合物中各基团的 Mulliken 电荷分布。在 C_{60} 分子中每个碳原子均是等价的,各原子的净电荷都是零,整个 C_{60} 分子呈现电中性。 C_{60} 与吡咯环及侧链取代基结合后,由于该基团和 C_{60} 之间的相互作用,碳笼上的电荷重新分布。计算结果表明引入取代基后, C_{60} 母体部分的电荷为 -0.0157,形成富电子中心,表现为电子受体;吡咯环部分电荷为 -0.2074,同样表现为电子受体;而吡咯环上的DMIT取代基部分则带正电荷,它能提供 0.2231 电荷。对整个分子而言,电荷从给体(取代基)向受体(吡咯环和 C_{60})转移,形成 D-A 结构。

表1 标题化合物中各基团净电荷分布

Table 1 The net charges population of $C_{66}H_9NS_4$

	C_{60}	Pyrrolidine	DMIT
Net charge	-0.0157	-0.2074	0.2231

图3为标题化合物的前线分子轨道能级分布图, C_{60} 的 HOMO 是 5 重简并的, LUMO 是 3 重简并的。由于 DMIT 基团的引入,其对称性从 I_h 变为 C_1 , 使原来简并的分子轨道发生分裂,轨道简并度降低,

同时 HOMO-LUMO 能级差减小.

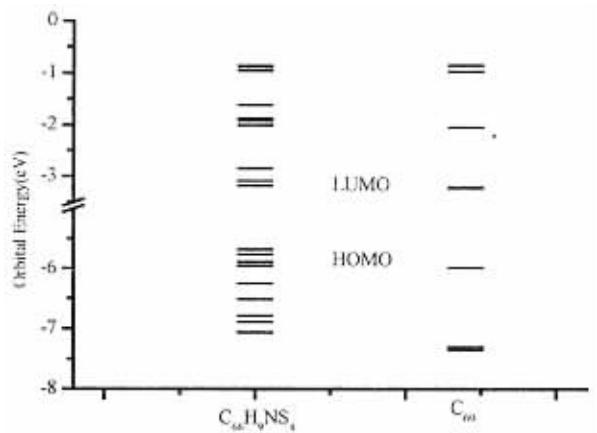


图 3 $C_{66}H_9NS_4$ 和 C_{60} 的前线分子轨道能级分布

Fig. 3 Frontier orbital energy of $C_{66}H_9NS_4$ and C_{60}

通过计算,得到标题化合物的 $E_{HOMO} = -5.6832$ eV 和 $E_{LUMO} = -3.1829$ eV, 能级差 $\Delta E = 2.5003$ eV. 而 C_{60} 的 $E_{HOMO} = -5.9901$ eV, $E_{LUMO} = -3.2208$ eV, 能级差 $\Delta E = 2.7693$ eV. 由此可以看出,取代基团的加入使体系 HOMO 和 LUMO 的能量均升高,但与 C_{60} 相比能级差变小,电子易从分子给

体部分占据轨道流到受体部分的空轨道上,即向激发态跃迁. 图 4 给出标题化合物的部分前线分子轨道图.

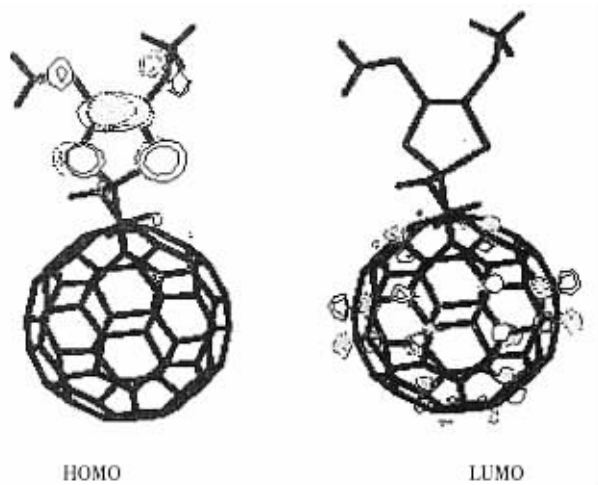


图 4 $C_{66}H_9NS_4$ 的前线分子轨道

Fig. 4 Frontier molecular orbitals of $C_{66}H_9NS_4$

在优化构型的基础上,计算了标题化合物的电子光谱,其主要跃迁、振子强度、相应的跃迁波长、跃迁性质等计算结果列于表 2(表中只列出振子强度大于 0.001、组态系数大于 0.3 的电子光谱). 结果表明,计算值与实验值吻合较好.

表 2 $C_{66}H_9NS_4$ 的电子光谱数据

Table 2 Electronic spectrum data of $C_{66}H_9NS_4$

λ/nm	f	Transition energy/eV	Transition nature	Coefficient	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$
568.8	0.0071	2.1795	151→152	-0.9371	
438.9	0.0020	2.8247	148→154	-0.5480	431.4
			150→154	-0.4922	
			147→153	-0.3374	
			151→155	0.3278	
310.8	0.0053	3.9891	147→160	0.4192	309.8
			148→161	0.3356	
285.6	0.4550	4.3404	147→163	-0.4195	285.6
255.9	0.1652	4.8434	151→174	0.3398	256.6

由表 2 可以看出,主要吸收峰仍在紫外区,保持了 C_{60} 的特征吸收峰. C_{60} 在 400 nm 以上无吸收峰,而产物则在 431.4 nm 产生新的吸收峰,可认为是产物的特征吸收峰,产物的计算结果与实验数据基本一致. C_{60} 的基态到激发态 $^1t_{1g}$ 、 $^1t_{2g}$ 、 1g_g 、 $^1g_{2g}$ 的跃迁

是偶极禁阻的,因此在 400 nm 以上无吸收,而取代以后,标题化合物在 400 nm 以上却有吸收,在 430 和 560 nm 附近吸收较强,表明取代后禁阻被打破. 另外,DMIT 的引入也降低了 HOMO 和 LUMO 的能隙, C_{60} 被取代后,电子从基态跃迁到激发态所需的

能量降低了,这也是出现一系列长波吸收的原因.这些长波吸收都是原 C_{60} 所没有的,可以认为是 C_{60} 与取代基相互发生了键合.

参 考 文 献

- [1] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C , *et al.* *Nature* , 1985 , **318** : 162
- [2] Diederich F , Thilgen C. *Science* , 1996 , **271** : 317
- [3] Guo Zhixin (郭志新) , Li Yuliang (李玉良) , Zhu Dao-ben (朱道本). *Progr. Chem.* (化学进展) , 1998 , **1** : 1
- [4] Segura J L , Martin N. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2001 , **40** : 1372
- [5] Yang Yanli (杨艳丽) , Chen Jingcai (陈京才) , Zeng He-ping (曾和平) , *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2003 , **16** : 185
- [6] Gan L , Jiang J , Zhang W , *et al.* *J. Org. Chem.* , 1998 , **63** : 4240
- [7] Jolliffe K A , Langford S J , Ranasinghe M G , *et al.* *J. Org. Chem.* , 1999 , **64** : 1238
- [8] Qingshan X , Eduardo P C , Luis E. *J. Am. Chem. Soc.* , 1992 , **114** : 3978
- [9] Llacay J , Veciana J , Vidal-Gancedo J , *et al.* *J. Org. Chem.* , 1998 , **63** : 5201
- [10] Guldi D M , Maggini M , Scorrano G , *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* , 1997 , **119** : 974
- [11] Martin N , Sanchez L , Illescas B , *et al.* *Carbon* , 2000 , **38** : 1577
- [12] Maggini M , Scorrano G , Prato M. *J. Am. Chem. Soc.* , 1993 , **115** : 9798
- [13] Wilson S R , Wang Y H , Cao J R , *et al.* *Tetrahedron Lett.* , 1996 , **37** : 775
- [14] Han Hongxian (韩洪宪) , Zhu Yulan (朱玉兰) , Cui Hengbo (崔亨波) , *et al.* *Journal of Yanbian University* (延边大学学报) , 1996 , **22** (4) : 22
- [15] Li Yuliang (李玉良) , Zheng Dagui (郑大贵) , Xu Juhua (徐菊华) , *et al.* *Chinese Science Bulletin* (科学通报) , 1997 , **42** : 704
- [16] Gouloumis A , Liu S G , Ssstre A , *et al.* *Chem. Eur. J.* , 2000 , **6** : 3600
- [17] Steimecke H G , Sieler J , Kirmse R , *et al.* *Phosphorous and Sulfur.* , 1979 , **7** : 49
- [18] Zhu Dao-ben (朱道本) , Wang Fusong (王佛松). *Organic Solids* (有机固体) , Shanghai (上海) : Shanghai Sci. & Tech. Press (上海科技出版社) , 1999.
- [19] Zhu Yulan (朱玉兰) , Kan Yuhe (阚玉和) , Su Zhong-min (苏忠民) , *et al.* *Journal of molecular Science* (分子科学学报) , 2002 , **18** : 244
- [20] Kan Yuhe (阚玉和) , Su Zhongmin (苏忠民) , Sun Shiling (孙世玲) , *et al.* *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 2002 , **23** : 444
- [21] Su Zhongmin (苏忠民) , Feng Jikang (封继康) , Ren Aimin (任爱民) , *et al.* *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 2000 , **21** : 590