

# [60]富勒烯硫桥键联1,3-二硫杂环戊烯基-2-硫酮衍生物的理论研究及合成和表征

吕梅香<sup>2</sup>, 曾和平<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学化学学院功能分子研究所, 广州 510641; 2. 华南师范大学化学学院, 广州 510631)

**摘要** 为了获得具有长寿命电荷分离态的[60]富勒烯-富硫衍生物有机功能分子, 我们设计了用单键硫桥键联[60]富勒烯和硫酮衍生物分子 **7** 和 **8**, 用半经验 AM1 方法得出最低能量的几何结构, 在此基础上用密度泛函(DFT) B3LYP/3-21G 方法, 对其进行计算, 得出电子相关的优化参数, 预测其稳定性. 发现用硫桥链接后, 硫酮部分和 C<sub>60</sub> 部分之间的距离比文献报道的无硫桥链接的 C<sub>60</sub> 衍生物要短, 且能隙变小, 使得在光激发下形成激发态较容易. 同时用硫酮烯酮 **6** 与 C<sub>60</sub> 发生 Diels-Alder 环加成反应, 合成了这两个新化合物, 用 TOF-MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis 和荧光光谱等进行了结构表征.

**关键词** C<sub>60</sub> 衍生物; 优化参数; 合成; 结构表征

中图分类号 O625.73

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)02-0244-06

设计合成[60]富勒烯(以下简称 C<sub>60</sub>)键联有机给电子体, 使之形成具有长寿命电荷分离态的给-受体(D-A)分子体系的有机功能分子是十分有趣的课题<sup>[1]</sup>. 由于 C<sub>60</sub> 的三维结构和其特殊的化学物理性质, 引起了人们的广泛关注<sup>[2~6]</sup>. 在 C<sub>60</sub> 的笼状结构上引入光活性和电活性有机基团有着重要的意义<sup>[7,8]</sup>. Guldi 等<sup>[9]</sup>指出, 长寿命的电荷分离态主要由两个方面因素决定: (1) 增加 C<sub>60</sub> 和 Donor 之间共价键的长度; (2) 增加 Donor 体的芳香性. 合成 C<sub>60</sub>-Donor 体系已有很多报道<sup>[10]</sup>, 其中众多 C<sub>60</sub>-Donor 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<sup>[1,10]</sup>. C<sub>60</sub> 键联四硫富瓦烯衍生物有可能作为室温有机超导体, 而受到化学家和物理学家的关注<sup>[11~16]</sup>. Llacay 等<sup>[14,15]</sup> 和 Mas-Torrent 等<sup>[16]</sup> 设计合成了通过双亚甲基桥键联 C<sub>60</sub> 和硫酮(TTF 半导体)、TTF 的衍生物. 由于 D-A 分子体系是通过刚性的  $\sigma$  键桥连接的, C<sub>60</sub>-硫酮(TTF 半导体)的电荷分离态寿命为 25  $\mu$ s, C<sub>60</sub>-TTF 略有增加, TTF 上的 R 基团为氢时其电荷分离态寿命为 75  $\mu$ s; R 为甲基时其电荷分离态寿命为 79  $\mu$ s, R 为甲氧酰基时没有观测到电荷分离. 如果把刚性  $\sigma$  键亚甲基桥联接改为单键硫桥联接, 分子可能有更大的自由旋转度, D-A 体间由于链的柔韧性会更有利于分子间电荷转移. 为此我们已用半经验方法对硫桥键联的 C<sub>60</sub>-S-TTF 衍生物进行理论预测并获得了有意义的结果<sup>[5]</sup>.

本文报道对目标分子 C<sub>60</sub>-S-硫酮衍生物运用 DFT 方法, 利用 B3LYP/3-21G 基组得到电子相关的最低能量构型, 并通过硫桥键联的硫酮环丁烯酮与 C<sub>60</sub> 发生[2,4]环加成反应, 将具有给电子能力的硫酮烯酮 **6** 的官能团键联到 C<sub>60</sub> 骨架上, 构造出分子内 D-A 体系, 以此为指导, 合成出了两个新的 C<sub>60</sub> 硫桥键联 1,3-二硫杂环戊烯基-2-硫酮衍生物 **7** 和 **8**, 并对其进行了分离纯化和结构表征.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

日本岛津公司 UV-2501 紫外光谱仪; 英国 Perkin-Elmer 1730 型傅里叶变换红外光谱仪; 日本 Hita-

收稿日期: 2005-01-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20231020, 20471020)和广东省自然科学基金(批准号: 36585)资助.

联系人简介: 曾和平(1955 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事富勒烯功能化材料的研究.

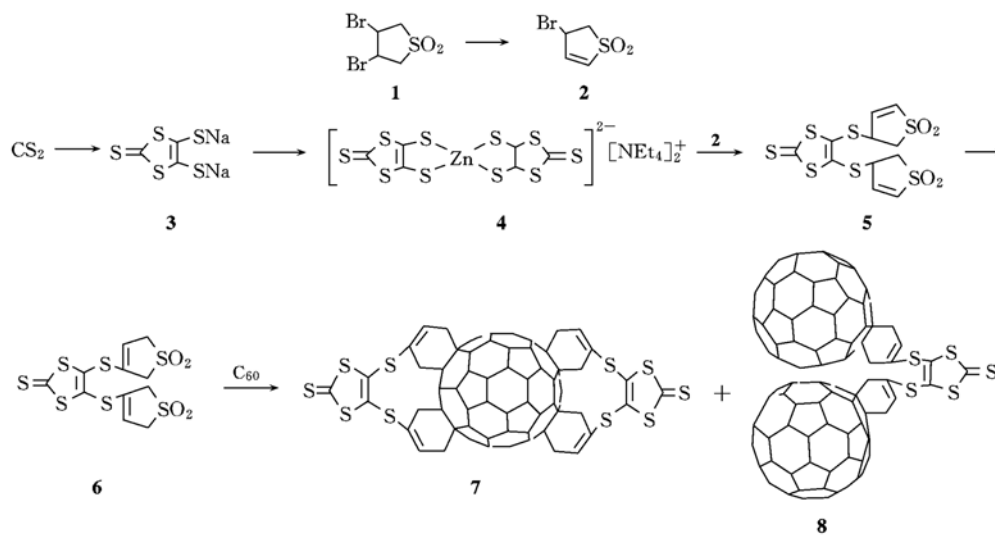
E-mail: zenghp@scnu.edu.cn

chi 公司 F-2500 荧光光谱仪; 英国 VG 公司 ZAB-HS 型 FAB-MS 质谱仪; 德国-瑞士 Bruker 公司 Reflex III 激光飞行时间质谱仪; 德国-瑞士 Bruker 公司 500 MHz, 300 MHz 核磁共振仪; 国产 XT4 显微熔点测定仪.

化合物 **1**(3,4-二溴环丁砜)为 TCI 产品,  $C_{60}$  为武汉大学碳簇材料有限公司产品(含量 99.9%), 反应所用试剂均为市售分析纯. 溶剂均按常规方法处理. 柱层析用青岛海洋化工厂生产的 100~200 目硅胶, 薄层层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G.

## 1.2 目标产物的合成

合成路线如 Scheme 1 所示:



Scheme 1 Synthesis routes of compounds **7** and **8**

1.2.1 化合物 **2** 的合成 参照文献[17]方法合成, 用体积分数的 95% 的乙醇重结晶, 得白色片状晶体 **2**. m. p. 62~64 °C (文献值: 63.5~64 °C), 产率 54%.

1.2.2 化合物 **4** 的合成 按文献[18]方法, 量取 12 mL  $CS_2$  加入到烧瓶中, 称取 1.5 g 金属钠, 快速切成细丝, 加入到  $CS_2$  溶液中, 边加热边搅拌, 当加热到混合液开始回流时, 缓慢滴加 5 mL 精制的 DMF, 溶液由黄色逐渐变为红色. 回流 2 h 后, 加入 2 滴绝对无水乙醇, 再继续回流 14 h, 物料变为暗红色粘稠状(主要成分为化合物 **3**). 用无水甲醇溶解后得到暗红色溶液, 将该溶液倒入由 40 mL 氨水、40 mL 无水甲醇和 2 g 氯化锌组成的混合液中, 立刻有红色沉淀析出. 再将含 5.5 g 溴化四乙基铵的 30 mL 水溶液倒入上述溶液中, 充分搅拌, 生成大量红色沉淀, 静置 24 h. 真空抽滤, 所得红色滤饼用去离子水反复冲洗数次, 得到化合物 **4** 的粗产物. 用异丙醇洗涤滤饼至滤液无色, 再用乙醚洗涤数次, 以充分洗去表面黄色粘稠物. 在 40 °C 下真空干燥, 得到不规则形状的胭脂红固体 **4**(m. p.: 202~203 °C), 产率 80%. IR (KBr),  $\tilde{\nu}_{max}/cm^{-1}$ : 2 976. 85, 1 479. 71, 1 455. 42, 1 416. 56, 1 392. 23, 1 337. 88, 1 259. 23 (C=S) (s), 1 180. 99, 1 170. 97, 1 037. 63 (C=S) (s), 995. 36, 887. 63, 784. 42, 523. 43, 461. 60 (C—S).

1.2.3 化合物 **5** 的合成 分别称取 157.6 mg (0.8 mmol) 化合物 **2** 和 188.2 mg (0.2 mmol) 化合物 **4**, 加到 30 mL 丙酮溶液中, 在氮气保护下于室温反应, 点板监控, 出现新产物点, 继续反应 15 h. 旋转蒸发除去溶剂后, 再用二氯甲烷溶解, 加入 5 mL 饱和氯化铵溶液, 分液. 然后用 50 mL 二氯甲烷分 3 次萃取水层, 合并有机层. 用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 减压除去溶剂, 得到的粗产物用硅胶柱层析分离, 二氯甲烷作洗脱剂. 除去溶剂后得黄色针状晶体. 产率 75%.  $R_f = 0.3$  ( $CH_2Cl_2$  为展开剂), m. p. 146~148 °C; IR (KBr),  $\tilde{\nu}_{max}/cm^{-1}$ : 1 317. 37 (S=O,  $R_1-SO_2-R_2, \nu_{as}$ ) (s), 1 133. 10 (S=O,  $R_1-SO_2-R_2, \nu_s$ ) (s), 1 240. 01 (C=S) (s), 1 056. 00 (C=S) (s); 879. 87, 801. 30 (C—S);  $^1H$  NMR,  $\delta_H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 6.73~6.86 (m, 4H,  $-CH_2$ ), 4.46~4.51 (m, 2H,  $-CH$ ), 3.68~

3.73 (m, 2H, =CH), 3.49 (dd,  $^2J = 14.5, 14.5$  Hz, 2H, =CH); FAB-MS,  $m/z$ : 431 ( $M + 1$ ).

1.2.4 目标产物 **7** 和 **8** 的合成 将化合物 **5** 用二氯甲烷溶解, 在磁力搅拌下滴加 2 滴三乙胺, 于室温反应 2 h 后, 有混浊出现, 继续反应 24 h, 沉淀不再增加. 蒸干溶剂, 再用二氯甲烷溶解, 用体积分数为 5% 的盐酸中和三乙胺, 再次旋转蒸发至干, 得黄色固体. 用水洗涤数次, 真空干燥得化合物 **6**, 未经进一步纯化, 直接与  $C_{60}$  反应.

参考文献[13~21]方法, 称取 129 mg 化合物 **6** 和 108 mg  $C_{60}$ , 用氯苯/苯腈(体积比为 100:10)作溶剂, 在  $N_2$  气保护下回流反应, 点板监控, 反应 2 h 后, 减压蒸馏除去溶剂. 用硅胶柱层析[环己烷/二氯甲烷(体积比 10:1)]分离, 得到目标产物 **8**, 产率 8%. 环己烷/二氯甲烷体积比为 1:2 时分离得到目标产物 **7**, 产率 15%. 分析数据见表 1.

Table 1 Some spectral data of compounds **7** and **8**

Comp.	IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	MS, $m/z$	$^1\text{H NMR}$ , $\delta$	$^{13}\text{C NMR}$ , $\delta$
<b>7</b>	1 464.14, 1 261.60, 1 126.38, 1 063.40, 548.17, 525.08	1 482.21	6.09, 2.93	129.10, 129.11, 131.97, 133.93, 135.24, 138.30, 139.68, 140.57, 141.35, 141.75, 34.49, 32.25, 30.06, 29.19, 23.10, 14.49
<b>8</b>	1 462.49, 1 260.86, 1 104.58, 1 059.26, 544.96, 525.11	1 821.00	6.30, 6.39, 3.08	143.16, 129.11, 128.35, 125.44, 32.31, 30.11, 22.70, 14.47

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

中间产物硫酮烯砜用 FAB-MS 测得其分子离子峰. 产物 **7** 和 **8** 用 FAB-MS 和 EI-MS 等均未测到明显的分子离子峰, 用 TOF-MS 则获得了化合物 **7** 和 **8** 的  $M + 2K + 1$ ,  $M + 4K + 2$ .

红外光谱显示目标产物 **7** 和 **8** 中不存在原料硫酮烯砜  $S=O$  的红外特征吸收峰(1 320.75, 1 134.31  $\text{cm}^{-1}$ ), 说明砜基团以  $SO_2$  的形式消失; 而在 1 428, 1 183, 577, 527  $\text{cm}^{-1}$  附近增加了  $C_{60}$  的吸收峰<sup>[22]</sup>, 产物 **7** 中仍保留了 1 261.60, 1 063.40 ( $C=S$ ) 和 1 464.14, 1 126.38, 548.17, 525.08  $\text{cm}^{-1}$  ( $C_{60}$ ), 产物 **8** 中有 1 260.86, 1 059.26 ( $C=S$ ), 1 462.49, 1 104.58, 544.96, 525.11  $\text{cm}^{-1}$  ( $C_{60}$ ) 处的吸收峰, 确证了目标产物的正确性. 核磁共振谱显示了化合物 **7** 和 **8** 有很大的相似性, 这也正是由其结构的相似性造成的.

### 2.2 紫外-可见吸收光谱

与  $C_{60}$  相比, 产物的 UV-Vis 光谱发生了一定的变化, 在 405, 544, 595 nm 处  $C_{60}$  显示的弱吸收峰消失. 在苯腈溶剂中, 化合物 **7** 在 432.8 nm 附近出现最强吸收峰; 化合物 **8** 在 435.8 nm 附近出现最强吸收峰. 而在二氯甲烷中, 化合物 **7** 在 383 nm 处出现最强吸收峰; 化合物 **8** 在 428 nm 处出现最强吸收峰(见图 1), 此峰为新的吸收峰, 推测为产物的特征吸收峰. 由于  $C_{60}$  的基态到激发态  $1t1g$ ,  $1t2g$ ,  $1g1g$ ,  $1g2g$  的跃迁是偶极禁阻的, 因此, 在 400 nm 以上吸收强度较弱, 加成以后, 标题化合物在 380 nm 以上有较强吸收, 表明加成后禁阻被打破, 这与理论计算结果一致. 硫桥键联硫酮的引入降低了 HOMO 和 LUMO 的能隙, 使跃迁更容易.

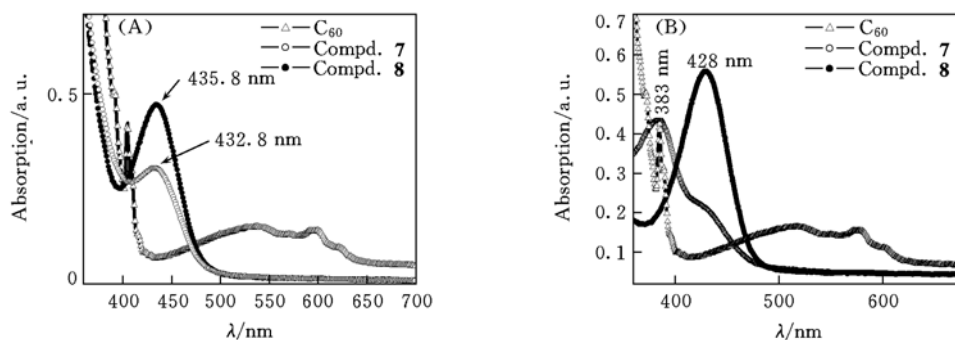


Fig. 1 Steady-state absorption spectra of compounds **7** and **8** in PhCN(A) and  $CH_2Cl_2$ (B)

### 2.3 荧光光谱

迄今为止,有关富勒烯荧光研究的报道较少,主要是由于其荧光很弱.从量子能级上考虑,由于富勒烯单重态寿命短,而且其它高能态到单重态的内转换效率低,导致荧光很弱.人们进行过各种溶液下以及薄膜上的富勒烯荧光的研究,发现荧光都集中在700 nm处.对于富勒烯荧光光谱及光谱机制的认识的研究有待进一步深入.因此,有必要寻找一种新的体系促使C<sub>60</sub>荧光增强.王培杰等<sup>[23]</sup>报道C<sub>60</sub>在吡啶溶液中的荧光峰为586 nm,且荧光效应较强.我们在室温(27℃)及二氯甲烷和苯腈中用300 nm激发得到目标产物的荧光光谱(图2),可见荧光发射光谱除在440~650 nm范围内有较宽的峰外,在680 nm还有一个弱峰.

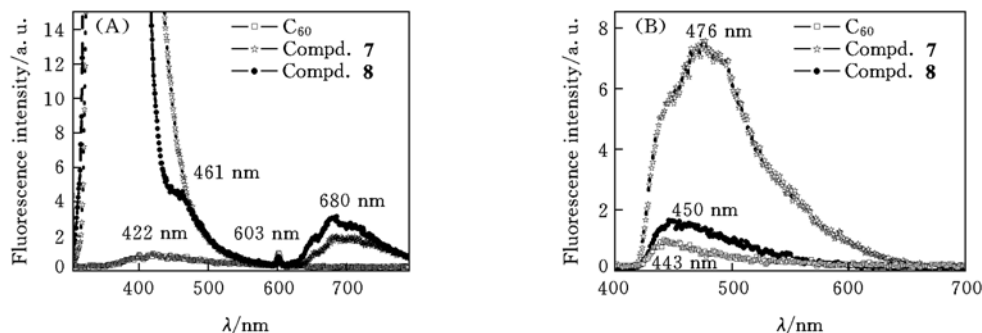


Fig. 2 Fluorescence spectra of compounds 7 and 8 in PhCN (A) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (B)

### 2.4 理论研究

用半经验的AM1算法得出目标产物的最低能量几何结构,在此基础上用密度泛函B3LYP/3-21G方法对分子7和8的几何构型进行了电子相关的优化计算,结果表明,C<sub>60</sub>被加成后,由于LUMO与HOMO能隙较小,电子从基态跃迁到激发态所需的能量降低,这也是UV-Vis光谱中出现明显可见区吸收的原因.

图3中化合物7的计算数据显示C<sub>60</sub>上的净电荷之和为-0.576;S-硫酮部分为0.536.化合物8的计算数据显示C<sub>60</sub>上的净电荷之和为-0.336;S-硫酮部分为0.226.表明产物7和8的电荷是离域的,负电荷集中在C<sub>60</sub>上,硫酮部分则带正电荷,S原子作为提供电荷转移的来源,电子从S流向C<sub>60</sub>笼,这可能是缺电子的C<sub>60</sub>与富电子的硫酮发生相互作用的原因.这造成了整个分子的电荷重新分布,使得静电荷为零的C<sub>60</sub>获得电荷,电荷转移明显发生.其中化合物7的C<sub>60</sub>部分净电荷最负,这可能是两个相同的硫酮对称地链接到C<sub>60</sub>上,共同对球笼作用的结果.

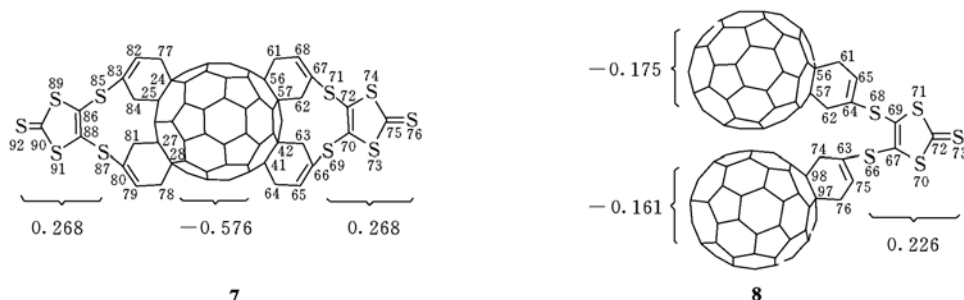


Fig. 3 Chemical structures and Mulliken charge distribution of compounds 7 and 8

C<sub>60</sub>的B3LYP计算结果显示<sup>[24]</sup>, $r_{6-6}=0.139$  nm, $r_{5-6}=0.145$  nm,而加成了硫酮基团使之功能化后C<sub>60</sub>中6,6'位的C=C发生了改变,由sp<sup>2</sup>向sp<sup>3</sup>转变,因此键长变长,键角变小,六元环的平面性被破坏,这体现在六元环二面角有了一定的扭转.链接硫酮后,受单键S的柔韧性影响,硫酮部分与C<sub>60</sub>笼尽可能靠近,硫酮上的五元环平面弯曲形成扭转二面角,化合物7的硫酮部分象手一样环抱C<sub>60</sub>球体,为尽可能避免位阻,环抱方向为同一方向;化合物8的硫酮部分由于受两个C<sub>60</sub>球体影响,偏向其中一个C<sub>60</sub>而发生扭转,相关数据见表2和表3.

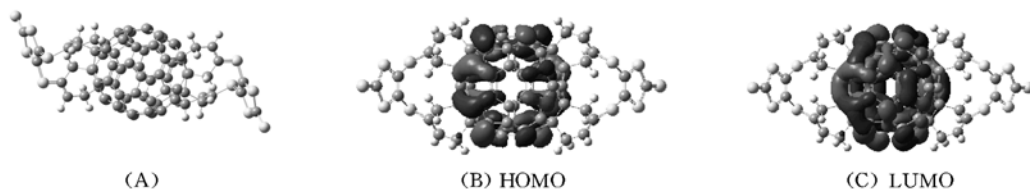
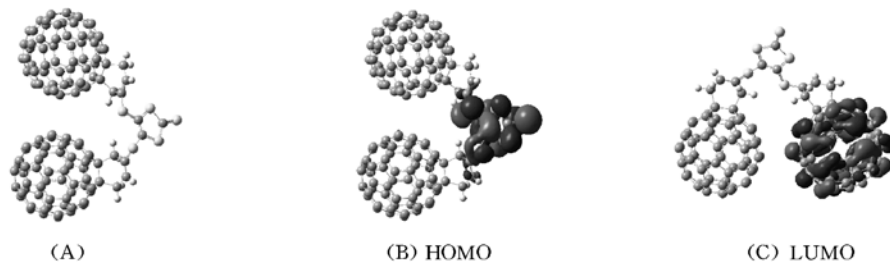
由于产物的能隙 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 只有2.5 eV,从而使电子更容易从基态跃迁到激发态.从图4和图5

**Table 2** Some calculated bond lengths(nm), bond angles( $^{\circ}$ ) and dihedral angles( $^{\circ}$ ) of compound 7

C56—C57	0.16	C70—C72	0.18	S73—C75	0.18		
C67—S71	0.18	C70—S73	0.14	C75—S76	0.16		
C66—S69—C70	102.75	C56—C61—C68	111.37	C24—C77—C82	111.37	S71—C72—S74	119.65
C67—S71—C72	102.76	C57—C62—C67	110.95	C25—C84—C83	110.95	S69—C70—S73	119.66
C80—S87—C88	102.76	C42—C63—C66	110.94	C27—C81—C80	110.95	S87—C88—S91	119.65
C83—S85—C86	102.76	C41—C64—C65	111.37	C28—C78—C79	111.37	S85—C86—S89	119.65
C72-S74-C75-S76	177.95	C66-S69-C70-C72	109.28	C86-S89-C90-S92	177.85	C80-S87-C88-C86	109.28
S69-C70-C72-S74	177.17	C9-C10-C57-C56	13.32	S89-C86-C88-S87	177.18	C52-C23-C24-C25	12.77
C67-S71-C72-C70	-109.25	C42-C41-C58-C29	12.77	C83-S85-C86-C88	-109.24	C27-C28-C38-C37	12.77

**Table 3** Some calculated bond lengths(nm), bond angles( $^{\circ}$ ) and dihedral angles( $^{\circ}$ ) of compound 8

C56—C57	0.16	S68—C69	0.18	C67—S70	0.18	C72—S73	0.16
C64—S68	0.18	C67—C69	0.14	S70—C72	0.18		
C64—S68—C69	100.37	C57—C62—C64	110.31	C63—C74—C98	109.85	S68—C69—S71	119.96
C63—S66—C67	101.14	C56—C61—C65	110.40	C75—C76—C97	110.49	S66—C67—S70	119.50
C69-S71-C72-S73	177.91	C64-S68-C69-C67	-168.24	C45-C55-C56-C57	13.10		
S66-C67-C69-S71	174.98	C63-S66-C67-C69	115.64	C84-C96-C97-C98	13.26		

**Fig. 4** Optimization conformation(A) and Frontier molecular orbitals(B, C) of compound 7**Fig. 5** Optimization conformation(A) and Frontier molecular orbitals(B, C) of compound 8

可以看出,最低占据轨道 LUMO 电子云主要集中在  $C_{60}$  上,但最高占据轨道 HOMO 电子云确有较大差异,化合物 7 主要集中在  $C_{60}$  上,这可能是由于  $C_{60}$  两端均连接了对称的硫酮,使之均匀地传输给了  $C_{60}$ ,也是  $C_{60}$  上负电荷绝对值更大的缘故;化合物 8 的电子云则主要集中在 S-硫酮上,与我们报道<sup>[5]</sup>的  $C_{60}$ -S-TTF 的结构相似.由此我们推断化合物 7 的非线性光学性能可能较好,而化合物 8 可能有较好的电荷分离态.

另外,从表 4 可看出,由于化合物 7 分子构型的对称性,它的偶极矩几乎为 0,而化合物 8 则有较大的偶极矩.由于加成后  $C_{60}$  分子的对称性被破坏、局部结构发生扭转,使得化合物 7 和 8 的总能量均较高.

**Table 4** Some geometry conformation indexes of compounds 7 and 8

Comp.	$E_{LUMO}/\text{Hartree}$	$E_{HOMO}/\text{Hartree}$	$\Delta E_{gap}/\text{eV}$	Total energy/Hartree	Dipole moment/( $C \cdot m$ )
7	-0.12	-0.21	2.66	-7 082.57	0.00
8	-0.13	-0.22	2.55	-6 951.46	$6.36 \times 10^{-30}$

## 参 考 文 献

- [1] Wudl F., J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**: 1959—1960
- [2] GUO Zhi-Xin(郭志新), LI Yu-Liang(李玉良), ZHU Dao-Ben(朱道本). Progr. Chem. (化学进展)[J], 1998, **10**(1): 1—2
- [3] Segura J. L., Martin N.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **40**: 1372—1374
- [4] YANG Yan-Li(杨艳丽), CHEN Jing-Cai(陈京才), ZENG He-Ping(曾和平) *et al.*. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J],

- 2003, **16**: 185—186
- [ 5 ] LÜ Mei-Xiang(吕梅香), ZENG He-Ping(曾和平), XIE Yan(谢彦) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2004, **62**(16): 1561—1564
- [ 6 ] ZHU Yu-Lan(朱玉兰), YIN Qi-Fan(尹起范), CAO Li(曹丽) *et al.*. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J], 2004, **17**(2): 126—130
- [ 7 ] Gan L., Jiang J., Zhang W. *et al.*. J. Org. Chem. [J], 1998, **63**: 4240—4242
- [ 8 ] Jolliffe K. A., Langford S. J., Ranasinghe M. G. *et al.*. J. Org. Chem. [J], 1999, **64**: 1238—1239
- [ 9 ] Guldi D. M. Chem. Commun. [J], 2000, (5): 321—324
- [ 10 ] Rispen M. T., Meetsma A., Rittberger R. Chem. Commun. [J], 2003, (17): 2116—2118
- [ 11 ] Girlando A., Masino M., Della Valle *et al.*. Synth. Met. [J], 2003, **137**: 1273—1274
- [ 12 ] Schön J. H., Kloc C. B. Science [J], 2001, **293**: 2432—2435
- [ 13 ] Chou Tai-shue, Hung Su Chun, Tso His-Hwa. J. Org. Chem. [J], 1987, **52**(15): 3394—3399
- [ 14 ] Llacay J., Mas M., Molins E. *et al.*. Chem. Commun. [J], 1997, (7): 659—660
- [ 15 ] Llacay J., Veciana J., Vidal-Gancedo J. *et al.*. J. Org. Chem. [J], 1998, **63**: 5201—5210
- [ 16 ] Mas-Torrent M., Rodriguez-Mias R. A., Sola M. *et al.*. J. Org. Chem. [J], 2002, **67**: 566—575
- [ 17 ] William J. Bailey, Earl W. Cummins. J. Am. Chem. Soc. [J], 1954, **76**: 1932—1934
- [ 18 ] LI Yue(利越), CHEN Jing-Cai(陈京才), ZENG He-Ping(曾和平). Chemical Reagents(化学试剂)[J], 2001, **23**(3): 137—138; 165
- [ 19 ] ZHAO Ming-Shan(赵明山), DAI Zuo-Xiao(代作晓), ZHOU Jun(周军) *et al.*. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)[J], 1999, **12**: 87—88
- [ 20 ] ZHANG Suo-Qin(张锁秦), FENG Ji-Kang(封继康), REN Ai-Min(任爱民) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**: 1582—1584
- [ 21 ] González S., Martín N., Guldi D. M. J. Org. Chem. [J], 2003, **68**: 779—782
- [ 22 ] Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R. *et al.*. J. Phem. Chem. [J], 1993, **97**: 3379—3381
- [ 23 ] WANG Pei-Jie(王培杰), CHANG Lei(常雷), YANG Xiao-Cheng(杨小成) *et al.*. Chin. J. Light Scattering(光散射学报)[J], 2002, **14**(3): 176—177
- [ 24 ] Li X. D., Cheng W. D., Wu D. S. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **380**: 480—485

## Theoretical Study, Synthesis and Characterization of the [60] Fullerene Sulfur-bridge Linked 2-Thioxo-1,3-dithioles Derivatives

LÜ Mei-Xiang<sup>2</sup>, ZENG He-Ping<sup>1,2\*</sup>

(1. Institute of Functional Molecule, Faculty of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. College of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract** To attaining longlived charge separated states, the new compounds **7** and **8** of C<sub>60</sub>-S-2-thioxo-1,3-dithioles derivatives were synthesized by Diels-Alder cycloaddition reaction. The structures generated by AM1 were used as the initial configurations for the density functional optimization(DFT) at the B3LYP/3-21G level for all carbon and sulfur clusters, and some geometry conformation indexes were obtained. We found that C<sub>60</sub> has been half-packed by the curved 2-thioxo-1,3-dithioles derivatives. The distant space between donor and acceptor is shorter than no sulfur-bridge covalent bond linked and the energy gap is smaller. A longlived charge separated states may occur in the [60] fullerene sulfur-bridge covalent bond linked tetrathiafulvalene derivatives when it is excited. The medial and final molecular structures were identified and characterized by TOF-MS, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR, UV-Vis and Fluorescence spectra.

**Keywords** C<sub>60</sub> derivatives; Optimizing parameter; Synthesis; Structure characterization

(Ed.: H, J, Z)