

## 系列 TEMPO 衍生物失电子特性的理论研究

毛淑才<sup>1</sup>, 舒绪刚<sup>1</sup>, 沈勇<sup>2</sup>

(1. 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广东广州 510225; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东广州 510275)

**摘要:**采用密度泛函方法在(U)B3LYP/6-31G(d,p)水平上对2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)及其衍生物共12个分子在真空与乙腈中失电子前后的属性进行了量化计算研究. 结果表明:不同取代基对次高占据轨道与最低空轨道有明显影响,次高占据轨道的不同情形对分子单电子最高占据轨道(SOMO)中电子的失去与获得产生影响;但各物质的单电子最高占据轨道相似,失电子后这一轨道的组成仍基本保持不变. 将自由基分子按取代基连接原子(即按O,N,C)的不同进行分组后,每组内随着取代基吸电子能力的降低:O1,N2上的自旋密度趋于一致,N2的正电荷布居增加,O1的负电荷布居增加,O1—N2键长呈增加趋势,SOMO能量呈升高趋势. 失电子后O1—N2键长呈明显的双键特征,超过一半的正电荷增加在了O1,N2上. 分析4个以TEMPO及其衍生物作还原介质的染料敏化太阳能电池的开路电压的实验数据发现:开路电压与SOMO能量和电离能呈很好的线性关系.

**关键词:**2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO);密度泛函理论(DFT);失电子特性;电子结构;前线轨道

**中图分类号:**O641 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.0253-2778.2013.05.005

**引用格式:** Mao Shucui, Shu Xugang, Shen Yong. Theoretical study on the properties of TEMPO and its derivatives losing an electron[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013,43(5):379-386.  
毛淑才,舒绪刚,沈勇. 系列 TEMPO 衍生物失电子特性的理论研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2013,43(5):379-386.

### Theoretical study on the properties of TEMPO and its derivatives losing an electron

MAO Shucui<sup>1</sup>, SHU Xugang<sup>1</sup>, SHEN Yong<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China;  
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** A theoretical study on the properties of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and its derivatives and each molecule losing an electron in vacuum and in acetonitrile were carried out using the density functional theory (DFT) at the (U)B3LYP/6-31g(d,p) level. The computational results show that different substituents obviously influence the second highest occupied molecular orbitals and the lowest unoccupied molecular orbitals, but the singly occupied molecular orbitals (SOMO) are similar and keep almost unchanged after each molecule losing an electron. Grouping the derivatives by the linking atoms(O,

收稿日期:2013-01-11;修回日期:2013-03-28

基金项目:仲恺农业工程学院科研基金(No. G3072708)资助.

作者简介:毛淑才(通讯作者),女,1973年生,博士/副教授.研究方向:功能分子的量化计算. E-mail:maoshucui@126.com

N, C) of substituents shows the orderliness; in each group, with the reduction of electron withdrawing ability, the difference of the spin densities on O1 and N2 decreases, while the positive charge population of N2, the negative charge population of O1, bond length of O1—N2 and the energy of SOMO increase. After losing an electron O1—N2 shows obvious double bond properties and above half positive charge increases on O1 and N2. Through the analysis of the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of dye-sensitized solar cells using the derivatives as redox mediator, it was found that the  $V_{oc}$  were in linear correlation with SOMO levels and vertical ionization potentials.

**Key words:** 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO); density functional theory (DFT); losing electron properties; electronic structure; frontier molecular orbital

## 0 引言

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)是有名的稳定自由基,常用作抗氧化剂<sup>[1]</sup>、光稳定剂<sup>[2]</sup>、催化剂<sup>[3]</sup>、自由基反应调控剂<sup>[4]</sup>、蛋白质和核酸类酯以及药物分子的新型自旋标记物<sup>[5]</sup>等。近年来,TEMPO及其衍生物(TEMPO-R)用于能量转换与存储方面的研究开始增加。在能量转换方面其应用主要涉及染料敏化太阳能电池的还原介质部分,还原介质失去电子将染料敏化剂还原,再迁移至对电极处得到电子完成再生。染料敏化太阳能电池是真正的清洁能源,科学实验转换效率最高纪录已达12.3%<sup>[6]</sup>,但转换效率、开路电压( $V_{oc}$ )、短路电流还亟需提高,由于涉及的影响因素较多,获得的相关规律仍很不足。目前,染料敏化太阳能电池常规使用的还原介质为 $I^-/I^{3-}$ 体系,但它们对金属电极存在污染腐蚀且较深的颜色会削弱光子的转换效率,并且组成电池的开路电压受限,因而人们希望寻找替代 $I^-/I^{3-}$ 体系的物质。Grätzel小组<sup>[7]</sup>发现用TEMPO/TEMPO<sup>+</sup>代替 $I^-/I^{3-}$ 体系可以克服后者固有的一些弱点;Kato等<sup>[8]</sup>用TEMPO及3个带吸电子官能团的衍生物代替 $I^-/I^{3-}$ 体系时,组成电池的开路电压大于 $I^-/I^{3-}$ 作为还原介质时的开路电压。这些实验为TEMPO及其衍生物替代 $I^-/I^{3-}$ 体系提供了实例与支持。另外,电池中常规使用的对电极多为铂、金等贵金属材料,因而寻找价廉、适宜的金属电极作为替代品也是人们努力的方向,例如用镍电极替代铂、金等对电极本来颇有潜力,但由于镍会与 $I^{3-}$ 缓慢反应而出现问题<sup>[9]</sup>,所以改变电解质的成分也是开发新的对电极材料、降低电池成本的要求。多方面因素促使人们对TEMPO及其衍生物应用于染料敏化太阳能电池的研究兴趣增加。在能量存储方面,携带TEMPO单元的复合物或聚合

物可用于制备二次有机自由基电池的阴极材料,提供反复充电放电的性能,这种新型的储能技术及其材料的开发正日益引起人们的浓厚兴趣<sup>[10-12]</sup>。无论是用于转换能量的染料敏化太阳能电池还是用于储能的二次有机自由基电池,都涉及了TEMPO及其衍生物的失电子过程及其逆过程,可是迄今,已有的研究集中在实验中更换不同的衍生物进行摸索,鲜见对TEMPO及其衍生物失电子过程及其逆过程的理论研究。为了深入揭示这一过程的属性、变化,本文选择和有根据地设计了含TEMPO在内的12个分子进行量化计算研究,揭示取代基的影响,探讨自由基在真空与溶剂中失电子前后的结构、能量、极性、前线轨道、电荷布居等属性及改变,为理解此类自由基分子的微观属性、筛选适宜的衍生物、拓展它们的应用范围提供参考。

## 1 计算方法

用于计算的分子结构、编号以及原子编号示于图1,R代表各种不同的取代基,当R=H时,即为TEMPO自身。它们都属于开壳层分子,当它们用作还原介质或处于充电过程时,其自身失去电子被氧化而变成闭壳层体系。密度泛函(DFT)及含时密度泛函(TD-DFT)方法已被用于计算不同的开壳层体系<sup>[13-14]</sup>,且本文主要探讨物质的失电子过程,因而没有考虑弥散基组,选用了DFT方法在

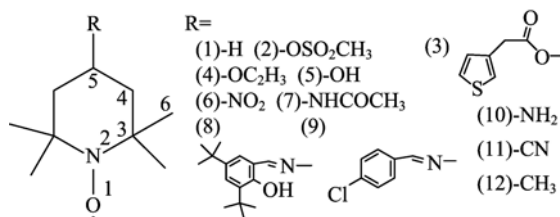


图1 TEMPO及其衍生物的结构与编号

Fig. 1 Structure and serial number of TEMPO and its derivatives

(U)B3LYP/6-31G(d,p)水平上对 12 个分子以及它们失去 1 个电子后的情况进行全优化计算,全部优化构型通过频率分析进行确认;为了进一步了解分子在溶剂中的情况,运用连续极性导体模型(CPCM)对计算对象在乙腈中(选择乙腈是因为它是实验常用溶剂之一<sup>[8]</sup>)失电子前后的情况进行了全优化计算及频率分析,考察它们的属性及变化.另外,在 12 个自由基分子优化构型保持的基础上计算其失去 1 个电子后的能量从而计算出垂直电离能  $IP_V$ ,与部分实验数据及其他计算方法得到的数据进行对比分析,说明了本文计算方法的可靠性.所有计算采用 Gaussian03 程序包运行<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

由于用以对比的实验数据是在溶剂条件下获得的,并且我们比较了真空中与乙腈中的计算数据,虽然在具体数值上有不同,但表现的规律性基本一致,因此为了节约篇幅,以下的讨论主要以乙腈溶剂中的计算数据为主,必要时会用到真空中的计算数据.

### 2.1 结构分析

TEMPO-R 无论在真空中还是在乙腈中优化得到的稳定构型都呈椅式结构,取代基都处于平伏键上,以分子(2)(7)为例(见图 2),已将要讨论的原子编号于图.由于取代基的多样性,所以仅对自由基端失电子前后的情况进行对比分析.乙腈中各物质自由基端失电子前后的键长列于表 1,可以明显地看出两个规律:①12 个分子相对应的键长长度比较

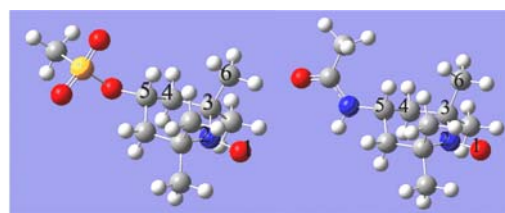


图 2 自由基分子(2),(7)的空间构型

Fig. 2 Stereo-structure of TEMPO-R (2) and (7)

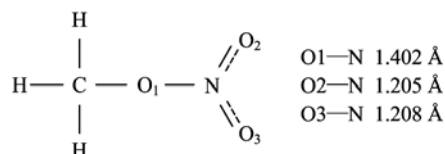


图 3 硝酸甲酯的键长数据

Fig. 3 Bond lengths of O—N of  $CH_3NO_3$

一致,失电子后同样如此.以  $O1-N2$  为例,失电子前键长约为  $1.2865 \text{ \AA}$  左右,为理解这一长度将其与硝酸甲酯<sup>[16]</sup>中的氮氧键(见图 3)作比较,它比后者中的氮氧单键 ( $1.402 \text{ \AA}$ ) 短,比后者中的双键 ( $1.205 \text{ \AA}$ ) 长,处于中间偏短的位置,这说明自由基中的氮氧键与通常的氮氧键有着较大的不同;失电子后  $O1-N2$  减小至约  $1.1945 \text{ \AA}$  左右,接近且稍短于硝酸甲酯中的双键键长,这说明失电子后此键具有明显的双键性质.②失电子后  $O1-N2$  键长变短,减小数值达到  $0.09 \text{ \AA}$  以上; $N2-C3$  键长增加,但键长变化减至  $0.035 \text{ \AA}$  左右;失电子后  $C3-C6$  和  $C3-C4$  大多表现为增长,但增长幅度变得更小.也就是说,随着离端基  $O1-N2$  越来越远,键长的变

表 1 乙腈中自由基端的键长( $\text{\AA}$ )与变化

Tab. 1 Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and their changes of radical heads in  $CH_3CN$

	TEMPO-R												
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	
$O1-N2$	前 <sup>a</sup>	1.285 8	1.285 9	1.286 2	1.286 5	1.286 9	1.285 3	1.286 4	1.287 1	1.287 0	1.287 4	1.286 2	1.287 6
	后 <sup>b</sup>	1.195 9	1.193 5	1.193 4	1.194 1	1.194 8	1.193 1	1.194 3	1.194 7	1.194 8	1.195 2	1.194 2	1.195 9
	改变	-0.089 9	-0.092 4	-0.092 8	-0.092 4	-0.092 1	-0.092 2	-0.092 1	-0.092 4	-0.092 2	-0.092 2	-0.092 0	-0.091 7
$N2-C3$	前	1.502 9	1.504 5	1.504 2	1.504 2	1.504 3	1.504 1	1.504 2	1.503 3	1.502 8	1.503 6	1.503 7	1.503 2
	后	1.536 7	1.542 2	1.541 2	1.539 2	1.538 0	1.540 1	1.537 5	1.537 6	1.535 9	1.536 4	1.537 3	1.534 2
	改变	0.033 8	0.037 7	0.037 0	0.035 0	0.033 7	0.036 0	0.033 3	0.034 3	0.033 1	0.032 8	0.033 6	0.031 0
$C3-C6$	前	1.543 4	1.543 2	1.543 6	1.537 2	1.543 7	1.542 3	1.537 1	1.543 6	1.543 7	1.543 8	1.542 6	1.543 4
	后	1.549 6	1.549 8	1.549 8	1.531 2	1.551 4	1.550 8	1.530 6	1.551 3	1.550 7	1.551 3	1.551 6	1.550 3
	改变	0.006 2	0.006 6	0.006 2	-0.006 0	0.007 7	0.008 5	-0.006 5	0.007 7	0.007 0	0.007 5	0.009 0	0.006 9
$C3-C4$	前	1.542 4	1.542 7	1.542 0	1.541 5	1.540 9	1.544 0	1.541 5	1.541 3	1.541 0	1.540 5	1.541 6	1.541 7
	后	1.547 9	1.541 9	1.541 4	1.541 0	1.541 1	1.543 2	1.543 5	1.541 6	1.542 8	1.541 8	1.540 5	1.545 7
	改变	0.005 5	-0.000 8	-0.000 6	-0.000 5	0.000 2	-0.000 8	0.002 0	0.000 3	0.001 8	0.001 3	-0.001 1	0.004 0
$C4-C5$	前	1.529 5	1.519 5	1.520 7	1.526 8	1.529 1	1.519 4	1.531 6	1.533 9	1.533 7	1.529 3	1.541 5	1.532 7
	后	1.527 6	1.524 4	1.524 5	1.532 0	1.534 3	1.522 5	1.535 4	1.535 8	1.535 8	1.531 7	1.540 9	1.532 8
	改变	-0.001 9	0.004 9	0.003 8	0.005 2	0.005 2	0.003 1	0.003 8	0.001 9	0.002 1	0.002 4	-0.000 6	0.000 1

【注】 a 失电子前; b 失电子后

化呈减小趋势,而 C4—C5 由于受到不同取代基的影响,变化幅度有大有小,表现不规律. 另外,我们找到了某些自由基分子 O1—N2 键长的 X 射线衍射数据,如自由基分子(2)的晶体实验数据为 1.283 Å<sup>[17]</sup>,与计算数据 1.284 7 Å(真空中)、1.285 9 Å(乙腈中)十分吻合,自由基分子(8)的晶体实验数据为 1.282(2) Å<sup>[18]</sup>,计算数据为 1.285 2 Å(真空中)、1.287 1 Å(乙腈中),这些数据的对比初步证明计算工作是可靠的. 再者,我们试图寻找取代基 R 对自由基端 O1—N2 键长的影响,方法是计算出 TEMPO-R 分子中除 R 以外的原子的电荷布居之和(见表 2)来表示取代基的推拉电子效应,此和正数越大则取代基的吸电子效应越强. 相对于 R=H 而言,所有的取代基都表现出吸电子效应,其吸电子能力排序为:(2)>(3)>(4)>(5)>(6)>(7)>(8)>(9)>(10)>(11)>(12),可以看到对取代基吸电子能力最直接的影响因素是与哌啶环相连的原子的电负性,即依 O, N, C 顺序吸电子能力减小,其次才是取代基的组成与结构. 将 12 个自由基分子一起考虑,难以看出取代基的不同对 O1—N2 键长有何影响,但将自由基分子按取代基的连接原子的不同(即按 O, N, C)进行分组后,则可以看出基本规律:每组内按取代基吸电子能力的减小 O1—N2 键长呈增加趋势,即自由基分子(2)<(3)<(4)<(5);(6)<(7)

<(8)<(9)<(10);(11)<(12). Kato 等<sup>[8]</sup>曾用自由基分子(1),(5),(7),(11)做过实验,他们测得各物质相对于 Ag/AgCl 的半波电位分别为 0.66, 0.70, 0.76, 0.86 V, 将其与表 2 中对应的数据作线性拟合,相关系数为-0.995,说明二者有很好的线性关系:半波电位随取代基吸电子能力的降低线性增大.

## 2.2 自由基端的电荷布居

表 3 列出了各自由基分子在乙腈中失电子前后的自然电荷布居及变化. 乙腈中各物质的负电荷更多地分布在自由基端的氧上,电荷布居处于-0.410~-0.473 a. u. 之间. 由于氧处于分子结构的末端,理论上负电荷的密集布居并不利于自由基结构保持稳定,推测这种布居能稳定存在的原因除了与旁边 4 个甲基的保护有关,也和溶剂分子与自由基端的相互作用有关系<sup>[11]</sup>. 各分子失电子前氮上所带电荷均为正值,数值在 0.021~0.028 a. u. 之间,氮氧二者的电荷之和处于-0.420~-0.446 a. u. 之间;当它们失去电子后,氮上电荷布居增至 0.254~0.333 a. u. 之间(这些数值比拟甚至大于一般有机物中氢上的电荷布居),氧上的负电荷布居明显减少,处于-0.131~-0.194 a. u. 之间,氮氧总电荷处于 0.060~0.201 a. u. 之间. 失电子前后,氮氧总电荷布居的改变为 0.501~0.635 a. u., 可以看到:失电子后每个分子增加一个正电荷,但超过一半的

表 2 TEMPO-R 分子中除 R 以外的原子的电荷布居之和

Tab. 2 Charge population sum of TEMPO- (except R from TEMPO-R)

TEMPO-	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
电荷布居之和/a. u.	-0.256 4	0.369 5	0.349 7	0.327 1	0.278 0	0.260 0	0.209 0	0.193 1	0.167 2	0.138 5	0.049 8	-0.025 7

表 3 乙腈中物质失电子前后自由基端 N, O 的自然电荷布居

Tab. 3 Natural populations and their changes of N and O of radical heads before and after losing an electron in CH<sub>3</sub>CN

TEMPO-R	失电子前的自然电荷布居/a. u.			失电子后的自然电荷布居/a. u.			总改变值/a. u.
	N2	O1	N2 与 O1 之和	N2	O1	N2 与 O1 之和	
(1)	0.027 1	-0.472 5	-0.445 4	0.292 5	-0.152 7	0.139 8	0.585 2
(2)	0.022 9	-0.459 2	-0.436 3	0.289 0	-0.137 4	0.151 6	0.587 9
(3)	0.023 4	-0.461 0	-0.437 6	0.283 0	-0.150 8	0.132 2	0.569 8
(4)	0.024 9	-0.463 9	-0.439 0	0.277 5	-0.160 8	0.116 7	0.555 7
(5)	0.026 4	-0.468 1	-0.441 7	0.292 4	-0.148 9	0.143 5	0.585 2
(6)	0.021 5	-0.455 2	-0.433 7	0.288 8	-0.135 7	0.153 1	0.586 8
(7)	0.025 0	-0.463 6	-0.438 6	0.290 7	-0.142 6	0.148 1	0.586 7
(8)	0.026 4	-0.466 8	-0.440 4	0.254 3	-0.193 7	0.060 6	0.501 0
(9)	0.027 0	-0.468 0	-0.441 0	0.292 6	-0.148 8	0.143 8	0.584 8
(10)	0.028 0	-0.471 1	-0.443 1	0.294 1	-0.153 0	0.141 1	0.584 2
(11)	0.023 2	-0.459 1	-0.435 9	0.289 6	-0.138 7	0.150 9	0.586 8
(12)	0.028 0	-0.471 6	-0.443 6	0.293 6	-0.153 4	0.140 2	0.583 8

正电荷增加在了自由基端的氮氧上. 另外, 当按取代基的连接原子进行分组时, 也可看出取代基对自由基端氮氧电荷布居产生的影响规律: 每组内随着取代基吸电子能力的降低, N2 的正电荷布居增加, O1 的负电荷布居增加, 但自由基失电子后其电荷布居没有表现出任何规律. 类似于节 2.1, 将自由基分子(1), (5), (7), (11) 的半波电位与 O1 的负电荷布居进行线性拟合, 相关系数为 0.980, 也呈较好的线性关系, 这恰恰从另一角度证明了 O1 的负电荷布居受取代基的影响, 因而不必将 O1 的负电荷布居看作是一个对半波电位产生影响的独立变量.

结合自由基分子失电子后 O1—N2 键长呈明显双键特征与失电子后超过一半的正电荷增加在了自由基端的氮氧上的情况, 表示 TEMPO 及其衍生物自由基分子失电子过程的示意图(图 4)是可接受的.

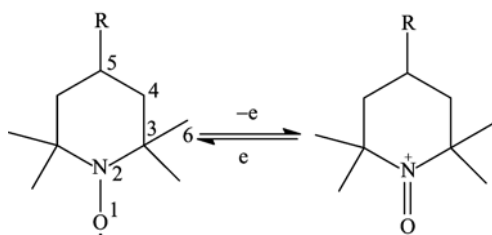


图 4 自由基失电子过程示意图

Fig. 4 Diagrammatic sketch of TEMPO and its derivatives losing an electron

### 2.3 偶极矩

分子的极性与分子在不同溶剂中的溶解性能、分子与其他物质之间的相互作用息息相关. 表 4 列出了乙腈中各物质的偶极矩数据用以表示分子极性的大小, 可以看到, 乙腈中 TEMPO-R 的偶极矩处于 1.5~5.2 D 之间, 与乙腈的偶极矩(真空中计算值 3.827 D, 实验值 3.925 D<sup>[16]</sup>)相比拟, 这说明它们可以较好地溶于乙腈中; 当它们失去一个电子后, 出现两种不同的情况: 分子(1), (5), (10), (12) 的偶极矩减小, 但变化幅度在 4 D 以内, 其他 8 个分子的偶极矩增加, 分子(3), (8), (9) 的增加都超过 10 D, 这种现象说明取代基对物质失电子后的极性的改变有较大影响. 分子失电子前后极性的改变对 TEMPO-R 的应用是有较大影响的, 例如当它们用作染料敏化太阳能电池的还原介质时, 这种改变会影响到它们与溶剂、光敏剂、其他添加剂之间的相互作用, 改变它们在溶剂中的溶解性能、迁移速度, 改变它们与光

敏剂、TiO<sub>2</sub> 表面的吸附与解吸进而影响到电子的转移. 由于不同光敏剂极性也存在差异且它们失电子后极性也会发生增减, 因而制备电池时选择匹配的光敏剂、还原介质、溶剂等就显得尤为重要.

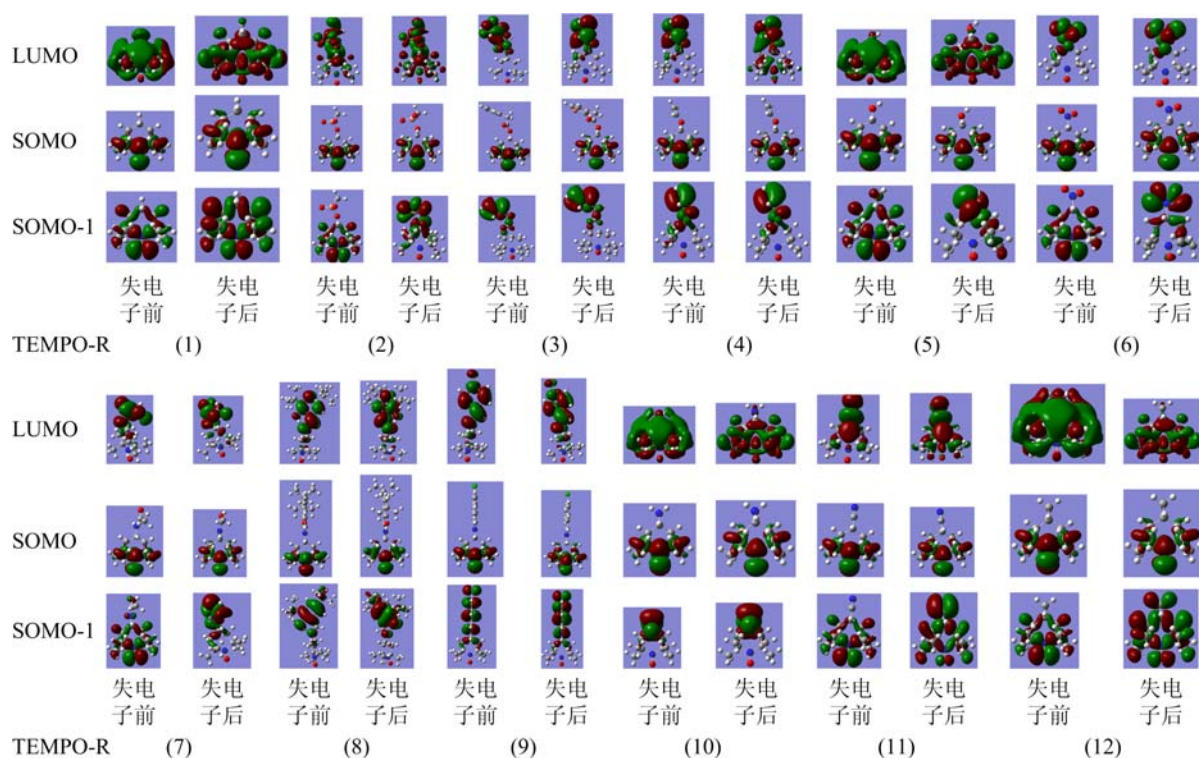
表 4 乙腈中各物质的偶极矩数据

Tab. 4 Dipole moments of TEMPO and its derivatives in CH<sub>3</sub>CN

TEMPO-R	乙腈中物质的偶极矩/D	
	失电子前	失电子后
(1)	4.111 5	1.155 5
(2)	5.126 9	8.841 2
(3)	3.336 8	13.893 1
(4)	2.691 9	5.438 8
(5)	4.102 5	2.653 2
(6)	1.609 8	7.742 5
(7)	1.632 1	9.751 1
(8)	4.667 0	21.567 4
(9)	3.381 5	16.349 9
(10)	4.756 4	2.399 2
(11)	1.945 5	6.815 1
(12)	4.105 6	0.931 1

### 2.4 前线分子轨道与自旋电子密度

前线分子轨道与物质的化学反应紧密联系, 为了更好地理解 TEMPO-R 失电子前后轨道的变化, 图 5 给出了它们在乙腈中失电子前后的前线轨道图形(为了看清楚轨道全貌, 个别图形的观看角度有调整), 作图参数 isovalue 为 0.02. 需要说明的是失电子前自由基是开壳层分子, 分别有  $\alpha$  电子占据轨道与  $\beta$  电子占据轨道, 为节省篇幅, 此处只给出  $\alpha$  电子占据的前线轨道作为参考. 由图 5 可以看到: (I) 失电子前后, TEMPO-R 的单电子最高占据轨道(SOMO)基本保持不变(注意: 为了叙述的方便, 均以失电子前自由基的轨道名称作指代), 轨道贡献主要来自于自由基端的 N2, O1, 推测这正是此类物质在氧化还原反应中具有较大优势的原因, 即在可逆的失得电子过程中各原子对 SOMO 的贡献基本保持, 相比其他担任氧化还原反应任务的物质, 它们的氧化还原过程应该进行得更快速平稳. (II) 有趣的是不同取代基主要影响了次高占据轨道(SOMO-1)或最低空轨道(LUMO). 按照失电子前后轨道的变化情况大体可将 12 种物质归为 4 类: ①分子(3), (4), (8), (9) 失电子前后各原子对次高占据轨道与最低空轨道的贡献基本保持且都主要分布在取代基端, 这意味着自由基分子失电子过程及其逆过程中

图 5 失电子前后  $\alpha$  电子占据的前线轨道图形Fig. 5 Stereograph of some frontier molecular orbitals occupied by  $\alpha$  electrons of TEMPO and its derivatives before and after losing an electron

次高占据轨道上填充的电子对位于自由基端的 SOMO 上的电子的进出干扰较小, 推测这会使电子的进出过程比较顺畅; ②分子(2), (5), (6), (7)失电子前后次高占据轨道发生变化且变化情形相似; ③分子(10)的次高占据轨道基本保持但最低空轨道发生变化; ④分子(1), (11), (12)的次高占据轨道稍有变化且变化情形类似, 它们的 SOMO 与次高占据轨道都主要出现在自由基端, 由于 SOMO 与次高占据轨道能级相邻、能量相近, 这意味着单电子最高占据轨道发生电子的流出或流入时, 次高占据轨道上的电子会对这一过程产生影响。

自由基失电子过程主要涉及的是处于 SOMO 的  $\alpha$  单电子, 自旋密度反映了  $\alpha$  单电子在不同位置出现的情况, 表 5 列出了自由基端 N2, O1 的自旋密度数据以及二者的加和与差值。由表 5 中 N2, O1 自旋密度的加和大于 0.96 可知,  $\alpha$  单电子确实主要出现在自由基端的 N2, O1 上, 这与前面讨论的 SOMO 分析一致。另外, 按取代基的连接原子进行分组时可以看出: 每组内随着取代基吸电子能力的降低, N2, O1 间的自旋密度差值减小, 即  $\alpha$  单电子在 N2, O1 上出现的几率趋向一致。

表 5 自由基端 N2, O1 原子的自旋密度

Tab. 5 Spin densities of N2 and O1 of radical head

TEMPO-R	N2	O1	加和值	差值
(1)	0.480 0	0.483 9	0.963 9	0.003 9
(2)	0.469 5	0.493 0	0.962 5	0.023 5
(3)	0.470 7	0.491 9	0.962 6	0.021 2
(4)	0.473 1	0.490 0	0.963 1	0.016 9
(5)	0.477 0	0.486 1	0.963 1	0.009 1
(6)	0.467 0	0.495 6	0.962 6	0.028 6
(7)	0.472 9	0.490 0	0.962 9	0.017 1
(8)	0.473 9	0.488 3	0.962 2	0.014 4
(9)	0.475 9	0.486 9	0.962 8	0.011 0
(10)	0.477 9	0.485 4	0.963 3	0.007 5
(11)	0.468 9	0.493 3	0.962 2	0.024 4
(12)	0.479 3	0.483 8	0.963 1	0.004 5

## 2.5 垂直电离能、单电子最高占据轨道能量与开路电压

表 6 列出了 B3LYP 方法计算得到的零点能校正前后的垂直电离能  $IP_V$  (B3LYP) 数据 (分别为表中“/”前后的数据)、部分计算对象的垂直电离能实验数据 ( $IP_E$ )、用 B3PW91 计算方法得到的理论数据  $IP_V$  (B3PW91)<sup>[17,19]</sup>、计算对象在真空中与乙腈溶剂中的单电子最高占据轨道能量  $E_{SOMO}$  (真空) 和

表 6 垂直电离能、最高占据轨道能量与开路电压

Tab. 6 Vertical ionization potential, occupied molecular orbital level, the open-circuit voltage

TEMPO-R	$IP_E^{[17,19]}/eV$	$IP_V(B3LYP)/eV$	$IP_V(B3PW91)^{[17,19]}/eV$	$E_{SOMO}(CH_3CN)/eV$	$E_{SOMO}(真空)/eV$	$V_{OC}^{[8]}/V$	$V_{OC}(预测)/V$
(1)	$7.30 \pm 0.05$	7.300/7.312	7.50	-5.200 1	-5.001 5	0.78	0.781
(2)	$7.30 \pm 0.05$	7.506/7.505	7.70	-5.428 7	-5.249 1		
(3)		7.290/7.280		-5.366 1	-5.200 1		
(4)		7.375/7.375		-5.336 2	-5.205 5		
(5)	$7.30 \pm 0.05$	7.392/7.397	7.40	-5.260 0	-5.099 4	0.82	0.825
(6)		7.768/7.768		-5.464 1	-5.488 5		
(7)	$7.25 \pm 0.05$	7.555/7.548	7.70	-5.355 2	-5.336 2	0.86	0.861
(8)		7.034/7.043		-5.311 7	-5.159 3		
(9)		7.242/7.244		-5.279 0	-5.107 6		
(10)	$7.24 \pm 0.05$	7.294/7.289	7.53	-5.202 8	-5.009 6		
(11)		7.733/7.737		-5.445 0	-5.458 6	0.79	0.793
(12)		7.272/7.282		-5.205 5	-4.996 0		

$E_{SOMO}(CH_3CN)$  (单位: eV). 从表 6 可以看到: ①分子自由基电离能  $IP_V(B3LYP)$  的范围为 7.0 ~ 7.6 eV, 比  $IP_V(B3PW91)$  与实验值吻合得更好, 这说明我们的计算方法在电离能计算方面也更为可靠; ②对比在真空和乙腈溶剂中的数值可以清楚地看到溶剂对各物质的  $E_{SOMO}$  有明显的影响, 这是由于不同自由基分子与乙腈分子间的作用力不同导致的; ③按取代基连接原子的不同对物质进行分组后, 组内  $E_{SOMO}(CH_3CN)$  的变化也呈现规律性, 即随着取代基吸电子能力的减弱,  $E_{SOMO}(CH_3CN)$  基本表现出升高趋势.

Kato 等<sup>[8]</sup>用自由基分子(1),(5),(7),(11)在溶剂中作为染料敏化太阳能电池的还原介质做实验时测得:  $E_{SOMO}(1) > E_{SOMO}(5) > E_{SOMO}(7) > E_{SOMO}(11)$ , 电池开路电压  $V_{OC}$  的顺序是:  $V_{OC}(1) < V_{OC}(11) < V_{OC}(5) < V_{OC}(7)$ . 他们认为  $V_{OC}$  的大小由二氧化钛的费米能级和 TEMPO 衍生物的  $E_{SOMO}$  之差决定, 即 TEMPO 及其衍生物的  $E_{SOMO}$  越低, 两者的差值就越大, 可提供的  $V_{OC}$  就越大. 这一解释与(1),(5),(7)所表现出的规律相符, 但(11)的表现出现偏差, 4 者中  $E_{SOMO}(11)$  最低但其  $V_{OC}(11)$  也低, 他们针对此物质从失电子时可能受制于一个小的势能差 (potential gap) 的角度进行了定性解释, 但未给出这种小的势差出现的原因与所代表的物理意义. 从计算数值可以发现, 无论是 4 种物质的  $E_{SOMO}$  (真空) 还是  $E_{SOMO}(CH_3CN)$  表现出的规律都与实验现象一致, 但我们希望能更深入地分析数据从而更好地解释实验现象. 从 TEMPO 及其衍生物作为还原介质失电子的角度看, 通常认为  $E_{SOMO}$  越低该轨道

中的电子越稳定, 越不易给出. 4 种物质的  $E_{SOMO}$  依次降低, 意味着电子越来越难失去, 由此看出,  $E_{SOMO}$  的降低理论上对提高电池开路电压有益, 但却使 TEMPO 及其衍生物发挥还原介质的功用即失电子 (从而能使电池工作) 变得困难, 这是矛盾的. 因而, 推测引入一个反映物质失电子难易程度的参数与  $E_{SOMO}$  一起对电池开路电压的实际表现进行考量可能更为合理, 而电离能的高低恰好反映物质失电子的难易, 也就是说, 电池的开路电压可能取决于物质的  $E_{SOMO}$  与电离能两者的综合. 故将  $E_{SOMO}(CH_3CN)$  与电离能  $IP_V(B3LYP)$  作为自变量, 而以  $V_{OC}$  作为因变量对 4 种物质的数据进行二元线性回归, 得到回归方程式(1), 其相关系数达 0.998, 利用此方程计算出的 4 种物质的开路电压数据见表 6 的  $V_{OC}$  (预测) 数据, 与实验数据十分吻合. 以上的分析涵盖了 4 个分子的性能表现, 且明确了 Kato 等所说的小的势能差的意义 (可理解为失去电子后轨道弛豫所给出的能量).

$$V_{OC} = -3.839 E_{SOMO}(CH_3CN) - 2.184 IP_V(B3LYP) - 3.213 \quad (1)$$

### 3 结论

采用 DFT 方法计算了 TEMPO 及其衍生物在真空与乙腈中失电子前后的几何构型、电子性质、前线轨道、自旋密度等情况, 根据计算结果与分析主要可以得到以下结论: 取代基吸电子能力主要受与吡啶环相连的原子 (即 O, N, C) 的电负性的影响, 其次才是取代基的组成与结构. 将自由基分子按取代基的连接原子的不同进行分组后, 取代基对性质的影

响表现出规律性:每组内随着取代基吸电子能力的降低,氮上的正电荷布居增加,氧上的负电荷布居增加,O1—N2 键长呈增加趋势, $E_{\text{SOMO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ 基本表现为升高趋势. 自由基分子失电子后,超过一半的正电荷增加在端基 O1, N2 上. 所有自由基分子的单电子最高占据轨道图形相似,失电子后基本保持不变,但不同自由基分子的次高占据轨道或最低空轨道却有明显不同,次高占据轨道的不同可能会影响 SOMO 上电子的出入. 综合考虑  $E_{\text{SOMO}}(\text{CH}_3\text{CN})$  与  $IP_V$  可以较好地解释电池开路电压的实验表现,开路电压与  $E_{\text{SOMO}}(\text{CH}_3\text{CN})$  和  $IP_V$  呈很好的线性关系.

**感谢** 中山大学信息网络中心提供的高性能计算平台(HPCC).

#### 参考文献(References)

- [1] Numa R, Baron M, Kohen, R, et al. Tempol attenuates cocaine-induced death of PC12 cells through decreased oxidative damage[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2011, 650(1):157-162.
- [2] Taguchi Y, Ishida Y, Tsuge S, et al. Structural change of a polymeric hindered amine light stabilizer in polypropylene during UV-irradiation studied by reactive thermal desorption-gas chromatography[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(2): 221-227.
- [3] Yadav J S, Rao K V R, Ravindar K, et al. Total synthesis of (+)-bourgeanic acid utilizing desymmetrization strategy[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, 2011(1):58-61.
- [4] Pietrasik K, Swiatkowska O, Kaim A. New difunctional mediators based on 4-amino-TEMPO derivatives for controlling free radical polymerization of styrene[J]. *Polymer*, 2010, 55:812-816.
- [5] Dejanovic B, Noethig-Laslo V, Šentjurc M, et al. On the surface properties of oleate micelles and oleic acid/oleate vesicles studied by spin labeling[J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2011, 164:83-88.
- [6] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency[J]. *Science*, 2011, 334(6056), 629-634.
- [7] Zhang Z, Chen P, Murakami T N, et al. The 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical: An efficient, iodine-free redox mediator for dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(2): 341-346.
- [8] Kato F, Hayashi N, Murakami T, et al. Nitroxide radicals for highly efficient redox mediation in dye-sensitized solar cells[J]. *Chemistry Letters*, 2010, 39(5):464-465.
- [9] Li Jing, Sun Mingxuan, Zhang Xiaoyan, et al. Counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2011, 27(10):2 255-2 268. 李靖,孙明轩,张晓艳,等. 染料敏化太阳能电池对电极[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2 255-2 268.
- [10] Qu J, Morita R, Satoh M, et al. Synthesis and properties of DNA complexes containing 2, 2, 6, 6-Tetramethyl-1-piperidinoxy (TEMPO) moieties as organic radical battery materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, 14(11):3 250-3 259.
- [11] Mao S C, Qu J Q, Zheng K C. Theoretical study on electronic gain-and-loss properties of TEMPO and its derivatives in charge/discharge processes[J]. *Chinese Journal of Chemical physics*, 2012, 25(2):161-168.
- [12] Natsuru C, Hiroshi Y, Kenichi O, et al. TEMPO-substituted polyacrylamide for an aqueous electrolyte-typed and organic-based rechargeable device[J]. *Science China-Chemistry*, 2012, 55(5):822-829.
- [13] Andreu R, Carín J, Orduma J. Electronic absorption spectra of closed and open-shell tetrathiafulvalenes: The first time-dependent density-functional study[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(37): 7 883-7 892.
- [14] van Duijnen P T, Greene S N, Richards N G J. Time-dependent density functional theory/discrete reaction field spectra of open shell systems: The visual spectrum of  $[\text{FeIII}(\text{PyPepS})_2]^-$  in aqueous solution[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(4): 9 609-9 616.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, revision D. 01[CP]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004.
- [16] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. 83rd ed. London: CRC Press, 2002: 9-35.
- [17] Novak I, Kovač B. Photoelectron spectroscopy of free radicals: 4-Methyl-sulfonyloxy-TEMPO [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 62:915-917.
- [18] Kasumov V T, Uçar I, Bulut A, et al. Synthesis, crystal structure and intermolecular magnetic interactions of a new N-TEMPO-3, 5-di-tert-butylsalicylaldehyde radical[J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(10):1 852-1 857.
- [19] Novak I, Harrison L J, Kovač B, et al. Electronic structure of persistent radicals: Nitroxides[J]. *Journal of Organic Chemistry*. 2004, 69(22): 7 628-7 634.