

以杂环为铁磁耦合单元的双中心双自由基高自旋有机分子的理论设计

王立敏 张景萍 王荣顺*
(东北师范大学化学学院 长春 130024)

摘要 利用 $-\text{N}-\text{S}-$ 为自旋中心 (SC), 苯为端基 (EG), 苯、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪为耦合单元 (FC), 设计三种不同排列方式的新型稳定高自旋分子. 由于自旋密度在杂环 (FC) 和 $-\text{N}-\text{S}-$ (SC) 组成的体系中自由基双中心的部分离域, 导致 $-\text{N}-\text{S}-$ 自由基的特殊稳定性. 三种不同的排列方式中, 其三重态的稳定性随主要 SC ($-\text{N}-$) 原子间距离的增大而降低. 从三个系统八个体系三重态的稳定性来看, FC 上的杂原子位于取代基的间位能提高体系的铁磁耦合作用, 而位于邻位和对位则不利于铁磁耦合作用.

关键词 杂环, 耦合单元, 双自由基, 高自旋, AM1-CI

Theoretical Design of Biradical High Spin Organic Molecules with Two-center Spin Source and Heterocycles as Ferromagnetic Coupling Units

WANG, Li-Min ZHANG, Jing-Ping WANG, Rong-Shun*
(Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract Novel stable high spin molecules possessing three differently arranged fashions are designed using $-\text{N}-\text{S}-$ as spin-containing (SC) fragment, phenylene as end groups and various aromatic, such as benzene (1), 2,6-pyridine (2), 3,5-pyridine (3), pyridazine (4), 4,6-pyrimidine (5), 2,6-pyrimidine (6), pyrazine (7), triazine (8) as a ferromagnetic coupling (FC) unit. The effect of the different coupling units on the spin multiplicities of the ground states and their stabilities was investigated by means of AM1-CI approach. It is found that the spin densities on the two atoms of the SC are different from delocalization results in the specific stability of $-\text{N}-\text{S}-$. In these molecules, the stabilities of the triplet states decrease when the distance between the atoms of central SC ($-\text{N}-$) increases. It is shown that nitrogen-containing aromatic rings as coupling unit influence the stabilities of high spin ground states.

Key words heterocycles, coupling unit, biradical, high spin, AM1-CI

近年来,对具有高自旋基态的有机分子的合成与分子设计已经引起了人们广泛兴趣^[1,2]. Fukutome 等^[3]提出高自旋分子主要由两部分组成:自旋中心 (SC) 和铁磁耦合单元 (FC). 在所研究的双及多自由基高自旋分子中, SC 通常通过单原子与 FC 相连. 尽管有时 SC 为多原子集团, 如 $\text{N}-\text{O} \cdot$, 但与 FC 直接相连于单原子上. 到目前为止, 在所得到的有机高自旋分子中最高自旋是九卡宾 ($S = 9$)^[4]. 然而实际应用中高自旋卡宾 (或大多数高自旋分子) 的弱点是自由基中心的高活性, 即 SC 间易于交联, 只在极低温下存在. 然而

含有 $-\text{N}-\text{S}-$ ^[5,6] 的 SC 单自由基却异常稳定, 可以分离制成纯的自由基晶体. 令人遗憾的是, 在纯自由基晶体中绝大多数自由基分子间为反铁磁相互作用. 因此在有机铁磁体的发展过程中, 急需开发新品种的高自旋稳定自由基.

我们在以前的研究中设计了一系列以 $-\text{N}-\text{S}-$ 为 SC 的新型稳定高自旋分子^[7]. 因一些含 N 的芳环可以充当配体与金属配位, 我们设计将苯作为 EG, 以杂环为 FC, 以 $-\text{N}-\text{S}-$ 为 SC 的双自由基体系, 研究不同杂环对高自旋分子自旋多重度稳定性的影响, 以便选择具有稳定高自旋基

E-mail: wangrs @nenu.edu.cn

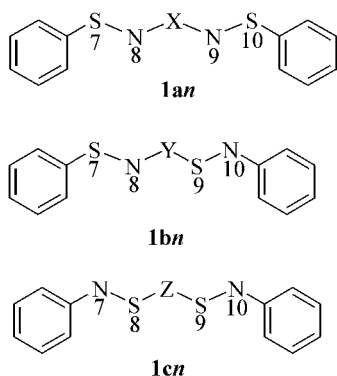
Received October 10, 2002; revised December 17, 2002; accepted February 14, 2003.

国家自然科学基金 (Nos. 29804002, 20274006)、霍英东青年教师基金 (No. 71013) 资助项目.

态稳定的高自旋分子作为配体,从而设计基于有机自由基配体和无机离子的新型的杂化铁磁材料.

1 计算模型与方法

本文利用 $-N-S-$ 为自旋中心 SC, 苯为端基 EG, 苯、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪为耦合单元 FC, 设计如图 1 所示的新型稳定高自旋分子. 由于 SC 由两个原子构成, SC 与 FC 间的不同联结方式形成双自由基不同的异构体. 采用 MOPAC 7.0 程序^[8]中的 AM1 方法^[9], 同时考虑组态相互作用(CI)对分子构型进行优化, 在优化过程中, 利用对称性限制, 使自由基体系保持 C_{2v} 和 C_s 对称性, 因我们用 AM1-CI 方法曾成功地处理分子内^[10~13]与分子间^[14,15]铁磁耦合. AM1-CI 方法选用开壳层限制的 Hartree-Fock (RHF) 波函数优化分子结构, 基态自旋多重度的 CI 计算包括 6 个前线分子轨道内所有的组态. 全部计算在 Origin 200 服务器上完成. 高自旋态的自旋密度计算采用 RHF-CI 平衡构型和 UHF 波函数得到.



其中 X, Y, Z =

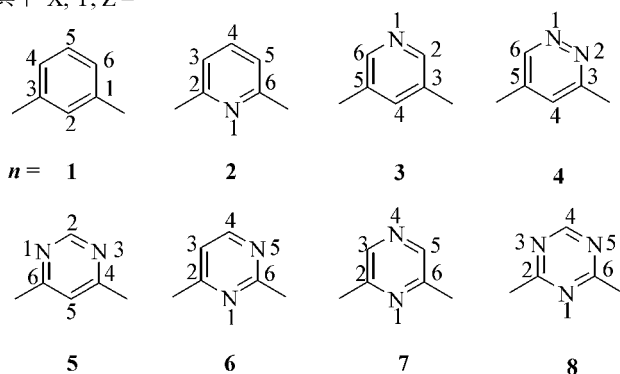


图 1 计算模型

Figure 1 Calculated models

2 计算结果与讨论

基态自旋多重度及其稳定性是判定双自由基体系是否为铁磁耦合及其稳定程度的重要参数, 通过计算基态与第一

激发态的能隙 (E_{S-T}) 而获得基态自旋多重度, 判断基态的稳定性. 自旋向量 S_1 和 S_2 的 Heisenberg 模型 Hamilton 算符^[16]可写成下式:

$$H = -2JS_1 \cdot S_2$$

其中 J 为交换参数. 对于双自由基体系, 单、三重态能量的差值 E_{S-T} 为 $2J$, $J > 0$ 对应铁磁耦合即三重态基态, $J < 0$ 对应反铁磁耦合即单重态基态.

对于 π -共轭体系, 高自旋基态稳定的必要条件^[13,17]是:

(1) 存在单占据的简并或近简并分子轨道(POMOs); (2) 在近简并的 POMOs 子空间内存在强的电子间库仑作用避免自旋成对, 使 Hund 规则有效. 因而 POMOs 的简并程度 E_{POMO} 为另一个重要的参量. SC 与 FC 上的自旋密度直接影响高自旋基态的稳定性. 用 AM1-CI 方法计算的六种系统的单、三重态能量的差值 E_{S-T} , 前线轨道的简并程度 E_{POMO} 以及 N, S, FC 与 SC 相间处 $C(m)$ 或 $N(m)$ 上的自旋密度列于表 1~3 中.

由表 1~3 可见, 当双自由基体系由杂环 FC 和 $-N-S-$ 组成时, 所有双原子 SC 上的自旋密度符号相同, 且较大的自旋密度主要定域在氮 ($-N \rightarrow$) 原子上, 这里定义为主要的 SC. 只有部分自旋密度位于 ($-S \rightarrow$) 原子上. 这一自旋密度的分布方式意味着自由基主要定域在氮原子上, 部分地离域到与其相连的 $-S-$ 原子上. 正是由于自旋密度在双中心的部分离域, 导致 $-N-S-$ 自由基的特殊稳定性. 这一点与稳定的氮氧自由基类似, 即在双原子自由基上具有相同符号的自旋密度^[18]. 但是氮氧自由基是通过氮原子与 FC 相连, 较大的自旋密度定域在氧原子上, 因而减弱了 SC 间的耦合作用. 这里的双原子 SC 均分别与 FC 相连, 有利于自旋向 FC 上的离域, 从而提高铁磁耦合作用.

另外, 三种系统的单、三重态能量的差值 $E_{S-T} > 0$, 即具有高自旋基态与铁磁耦合作用. 而且三种系统即 SC 三种排列方式的不同, 使得它们的单、三重态能量的差值 E_{S-T} 不同, 表明它们的高自旋基态稳定性与铁磁耦合作用强弱也不同. 以三种系统中苯作耦合单元为例, 1a1 的 E_{S-T} (0.3906 eV) $>$ 1b1 的 E_{S-T} (0.0973 eV) $>$ 1c1 的 E_{S-T} (0.0249 eV), 表明系统 1a n 的单、三重态能量的差值 E_{S-T} 最大, 高自旋基态最稳定且铁磁耦合作用最强; 而系统 1c n 的单、三重态能量的差值 E_{S-T} 最小, 高自旋基态最不稳定且铁磁耦合作用最弱. 同时 SC 的两个原子上的自旋密度值随排列方式的变化很小, 但排列方式的不同却影响 FC 与 SC 相间处 $C(m)$ 或 $N(m)$ 上的自旋密度值[记作 on $C(m)$ or $N(m)$], 且其大小顺序与三重态稳定性高低一致. 因此三重态的稳定性随主要 SC ($-N \rightarrow$) 原子间距离的增大而降低. 且主要 SC ($-N \rightarrow$) 原子间距离的增大还导致两 POMOs 间相互作用的减弱, 表现为 1c n 的 E_{POMO} 值非常小, 相应的三重态稳定性也很低.

表1 体系 **1a** n 的 E_{S-T} , E_{POMO} 以及 N, S 与 C(*m*) 或 N(*m*) 上的自旋密度
Table 1 E_{S-T} , E_{POMO} and the spin densities of N, S, C(*m*) or N(*m*) for **1a** n

| | $E(T)/\text{eV}$ | $E(S)/\text{eV}$ | E_{S-T}/eV | E_{POMO}/eV | on C(<i>m</i>) or N(<i>m</i>) | on N | on S |
|------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1a1 | - 3.2724 | - 2.8818 | 0.3906 | 0.2433 | 0.5524 | 0.5218 | 0.2191 |
| 1a2 | - 3.2952 | - 2.9557 | 0.3395 | 0.0414 | 0.4728 | 0.5075 | 0.2551 |
| 1a3 | - 3.2639 | - 2.8147 | 0.4492 | 0.2134 | 0.5403 | 0.4776 | 0.2680 |
| 1a4 | - 3.2674 | - 2.9924 | 0.2750 | 0.4705 | 0.5269 | N(8) : 0.4790 N(9) : 0.4376 | S(7) : 0.2728 S(10) : 0.3105 |
| 1a5 | - 3.3290 | - 3.2056 | 0.1234 | 0.5644 | 0.4849 | 0.4436 | 0.3417 |
| 1a6 | - 3.3450 | - 3.1416 | 0.2034 | 0.3203 | 0.3842 | N(8) : 0.4994 N(9) : 0.4042 | S(7) : 0.2857 S(10) : 0.2733 |
| 1a7 | - 3.2618 | - 2.9114 | 0.3504 | 0.0464 | 0.4409 | 0.4791 | 0.2818 |
| 1a8 | - 3.3481 | - 3.2052 | 0.1429 | 0.3937 | 0.3593 | 0.4073 | 0.3900 |

表2 体系 **1b** n 的 E_{S-T} , E_{POMO} 以及 N, S 与 C(*m*) 或 N(*m*) 上的自旋密度
Table 2 E_{S-T} , E_{POMO} and the spin densities of N, S, C(*m*) or N(*m*) for **1b** n

| | $E(T)/\text{eV}$ | $E(S)/\text{eV}$ | E_{S-T}/eV | E_{POMO}/eV | on C(<i>m</i>) or N(<i>m</i>) | on N | on S |
|------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1b1 | - 3.1654 | - 3.0681 | 0.0973 | 0.2585 | 0.4730 | N(8) : 0.5218 N(10) : 0.5146 | S(7) : 0.2270 S(9) : 0.2314 |
| 1b2 | - 3.1873 | - 3.0983 | 0.0890 | 0.3825 | 0.3652 | N(8) : 0.5167 N(10) : 0.4976 | S(7) : 0.2400 S(9) : 0.2744 |
| 1b3 | - 3.1650 | - 3.0639 | 0.1011 | 0.3014 | 0.4501 | N(8) : 0.5275 N(10) : 0.4926 | S(7) : 0.2129 S(9) : 0.2455 |
| 1b4 | - 3.1572 | - 3.0763 | 0.0809 | 0.2893 | 0.4375 | N(8) : 0.5370 N(10) : 0.4240 | S(7) : 0.1992 S(9) : 0.3223 |
| 1b5 | - 3.1934 | - 3.1475 | 0.0459 | 0.5253 | 0.4066 | N(8) : 0.5523 N(10) : 0.4137 | S(7) : 0.1805 S(9) : 0.3510 |
| 1b6 | - 3.2069 | - 3.1370 | 0.0699 | 0.3384 | 0.3005 | N(8) : 0.5254 N(10) : 0.3811 | S(7) : 0.2289 S(9) : 0.3152 |
| 1b7 | - 3.1780 | - 3.0759 | 0.1021 | 0.2385 | 0.3579 | N(8) : 0.5211 N(10) : 0.4653 | S(7) : 0.2274 S(9) : 0.2797 |
| 1b8 | - 3.2535 | - 3.1939 | 0.0596 | 0.6519 | 0.2913 | N(8) : 0.4724 N(10) : 0.2018 | S(7) : 0.1438 S(9) : 0.2523 |

表3 体系 **1c** n 的 E_{S-T} , E_{POMO} 以及 N, S 与 C(*m*) 或 N(*m*) 上的自旋密度
Table 3 E_{S-T} , E_{POMO} and the spin densities of N, S, C(*m*) or N(*m*) for **1c** n

| | $E(T)/\text{eV}$ | $E(S)/\text{eV}$ | E_{S-T}/eV | E_{POMO}/eV | on C(<i>m</i>) or N(<i>m</i>) | on N | on S |
|------------|------------------|------------------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1c1 | - 3.1287 | - 3.1038 | 0.0249 | 0.0050 | 0.3707 | 0.5257 | 0.2242 |
| 1c2 | - 3.1303 | - 3.1103 | 0.0200 | 0.0325 | 0.2700 | 0.5086 | 0.2492 |
| 1c3 | - 3.1280 | - 3.1037 | 0.0243 | 0.0066 | 0.3265 | 0.5333 | 0.2117 |
| 1c4 | - 3.1227 | - 3.1009 | 0.0218 | 0.2355 | 0.3211 | N(7) : 0.5428 N(10) : 0.5062 | S(8) : 0.1959 S(9) : 0.1625 |
| 1c5 | - 3.1219 | - 3.1063 | 0.0156 | 0.1282 | 0.2653 | 0.5566 | 0.1710 |
| 1c6 | - 3.1457 | - 3.1250 | 0.0207 | 0.2118 | 0.2523 | N(7) : 0.5323 N(10) : 0.5383 | S(8) : 0.2226 S(9) : 0.2055 |
| 1c7 | - 3.1362 | - 3.1137 | 0.0225 | 0.0374 | 0.2637 | 0.5253 | 0.2227 |
| 1c8 | - 3.1410 | - 3.1231 | 0.0179 | 0.0965 | 0.1842 | 0.5514 | 0.1909 |

由表 1 可见,系统 $1a_n$ 的八个体系三重态的稳定性即单、三重态能量的差值大小的顺序是: $1a3 > 1a1 > 1a7 > 1a2 > 1a4 > 1a6 > 1a8 > 1a5$ 。虽然 $1a1$ 的 $C(2)$ 的自旋密度比 $1a3$ 的 $C(4)$ 的大,但由于 $1a1$ 的 E_{POMO} 值比 $1a3$ 的大,即 $1a1$ 的两前线轨道的简并程度较小,导致 $1a1$ 的三重态的稳定性小于 $1a3$ 的,从而 $1a3$ 的三重态的稳定性最高;虽然 $1a7$ 与 $1a2$ 的 $N(1)$ 上的自旋密度不是很大,但由于它们的两前线轨道的简并程度很大,导致它们的三重态的稳定性也较大;虽然 $1a4$ 的 $C(4)$, $1a5$ 的 $C(5)$ 上的自旋密度较大,但由于它们的两前线轨道的简并程度很小,导致它们的三重态的稳定性也较小,特别是 $1a5$ 的两前线轨道的简并程度最小,使得它的三重态的稳定性最小。对体系 FC 与 SC 相间处 $C(m)$ 或 $N(m)$ 上的自旋密度以及两前线轨道的简并程度等综合考虑,使得八个体系的三重态的稳定性大小的顺序如上。

由表 2 可见,系统 $1b_n$ 的八个体系三重态的稳定性即单、三重态能量的差值大小的顺序是: $1b7 > 1b3 > 1b1 > 1b2 > 1b4 > 1b6 > 1b8 > 1b5$ 。八个体系的 FC 与 SC 相间处 $C(m)$ 或 $N(m)$ 上的自旋密度相差不是很大, $1b1$, $1b4$, $1b3$ 等稍大些, $1b6$, $1b8$ 较小;它们的 E_{POMO} 值即两前线轨道的简并程度相差较大, $1b7$, $1b1$ 的两前线轨道的简并程度较大,使得三重态的稳定性较大, $1b5$, $1b8$ 的两前线轨道的简并程度较小,使得三重态的稳定性较小。

由表 3 可见,系统 $1c_n$ 的八个体系三重态的稳定性即单、三重态能量的差值大小的顺序是: $1c1 > 1c3 > 1c7 > 1c4 > 1c6 > 1c2 > 1c8 > 1c5$ 。八个体系的 FC 与 SC 相间处 $C(m)$ 或 $N(m)$ 上的自旋密度相差不是很大, $1c1$, $1c3$ 较大些,且两前线轨道的简并程度较大,使得三重态的稳定性较大,而 $1c8$ 的 $N(1)$ 上的自旋密度最小,使得三重态的稳定性较小;而八个体系的 E_{POMO} 值即两前线轨道的简并程度相差较大, $1c4$, $1c5$, $1c6$ 两前线轨道的简并程度较小,使得三重态的稳定性较小。

3 结论

综上所述,由杂环(FC)和 $-N-S-$ (SC) 组成的双自由基体系由于自旋密度在双中心的部分离域,导致 $-N-S-$ 自由基的特殊稳定性。三种系统即 SC 三种不同的排列方式,其三重态的稳定性随主要 SC ($-N-$) 原子间距离的增大而降低。从系统 $1a_n$, $1b_n$, $1c_n$ 的八个体系三重态的稳定性大小的顺序说明 3,5-吡啶和吡嗪作耦合单元有利于铁磁耦合,

而嘧啶和三嗪作耦合单元不利于铁磁耦合,即 FC 上的杂原子位于取代基的间位时能提高体系的铁磁耦合作用,而位于邻位和对位时则不利于铁磁耦合作用。

References

- 1 Lahti, P. M. *Molecular Properties of Organic Materials*, Dekker, New York, **1999**.
- 2 Itoh, K.; Kinoshita, M. *Molecular Magnetism New Magnetic Materials*, Gordon and Breach, Tokyo, **2000**.
- 3 Fukutome, H.; Takahashi, A.; Ozaki, M. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 34.
- 4 Nakamura, N.; Inoue, K.; Iwamura, H. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 900.
- 5 Miura, Y.; Yamamoto, A.; Katsura, Y.; Kinoshita, M.; Sato, S.; Tamura, C. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2618.
- 6 Miura, Y.; Momoki, M.; Fuchikami, T.; Teki, Y.; Itoh, K.; Mizutani, H. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4300.
- 7 Zhang, J.-P.; Lahti, P. M.; Wang, R.-S. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, 12, 53.
- 8 Steward, J. J. P.; Frank, J. *United States Air Force Academy CO 80840*, **1993**.
- 9 Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- 10 Zhang, J.-P.; Baumgarten, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 269, 187.
- 11 Zhang, J.-P.; Lahti, P. M.; Wang, R.-S. *Heteroat. Chem.* **1998**, 9, 161.
- 12 Zhang, J.-P.; Wang, R.-S.; Wang, L.-X.; Baumgarten, M. *Chem. Phys.* **1999**, 246, 209.
- 13 Zhang, J.-P.; Zhang, H.; Wang, L.-M.; Wang, R.-S. *Sci. China, Ser. B* **2000**, 43, 524 (in Chinese).
(张景萍, 张宏, 王立敏, 王荣顺, 中国科学(B 辑), **2000**, 43, 524.)
- 14 Zhang, J.-P.; Baumgarten, M. *Chem. Phys.* **1997**, 214, 291.
- 15 Zhang, J.-P.; Wang, R.-S.; Wang, L.-X. *Synth. Met.* **1999**, 103, 2273.
- 16 Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
- 17 Miller, J. S.; Epstein, A. J.; Reiff, W. M. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201.
- 18 Zhang, J.-P.; Karabunarliev, S.; Baumgarten, M. *Chem. Phys.* **1996**, 206, 339.

(A0210109 CHENG, B.; LING, J.)