

邻、间、对-二甲氧基亚甲基苯及衍生物双自由基体系的 自旋耦合规律

仇永清 高洪泽 苏忠民* 杨春娜 王荣顺

(东北师范大学化学学院 功能材料化学研究所 长春 130024)

摘要 采用量子化学 *ab initio* 法对具有甲氧基的碳、氮双自由基邻、间、对二甲氧基亚甲基苯及衍生物体系基态自旋耦合规律进行研究, 得到非平面共轭体系中自由基之间磁性耦合的拓扑规则: 共轭体系中, 两个自由基之间以偶数个碳原子耦合, 则有效交换积分 $J_{ij} < 0$, 体系具有低自旋基态; 两个自由基之间以奇数个碳原子耦合, 则 $J_{ij} > 0$, 体系具有高自旋基态. 自由基性质对自旋耦合的影响较大, 正离子自由基间磁性耦合能力较强, 这些结论为有机磁性材料的分子设计与实验合成提供了理论依据.

关键词 二甲氧基双自由基, 自旋耦合, 有效交换积分

Spin Coupling Rules for the Biradicals of *o* -, *m* -, *p* - Bimethoxymethanobenzene and Its Derivatives

QIU Yong - Qing GAO Hong - Ze SU Zhong - Min* YANG Chun - Na WANG Rong - Shun

(Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

Abstract Spin coupling rules for the ground state of the carbon or nitrogen biradicals of *o* -, *m* -, *p* - bimethoxymethanobenzene and its derivatives containing the carbon, nitrogen biradicals have been studied quantum chemical *ab initio* methods. It is proved that there are topological rules for the magnetic couplings between the radicals of nonplane conjugated systems: In conjugated system, the effective exchange integrals of radical sites through the even number of carbons with a π - electron network are negative in sign, which means the low spin state corresponds to a stable ground state, while those through odd carbon atoms are positive in sign, (i.e., the high spin state corresponds to a stable ground state). The properties of radical have obvious influence on the spin coupling. Stronger ferromagnetic coupling occurs between positive ion radicals, which provides theoretical guide for molecular design and experimental synthesis of organic magnetic materials.

Keywords bimethoxybiradical, spin coupling, effective exchange integral

有机铁磁体分子的理论及实验研究是目前十分活跃的领域^[1]. 我们知道, 物质的磁性是未配对电子自旋磁矩的宏观反映, 而绝大多数的有机物是由共价键结合而成, 每个原子中的电子都已配对成键,

它们应是抗磁性物质. 而早在六十年代 McConnell^[2]就提出在有机自由基体系中实现铁磁性的理论依据, 但自由基的不稳定性制约了有机铁磁体的实际合成及应用. 同时由于物质的磁性源于内部电子的

* E-mail: zmsu@ivy.nenu.edu.cn

收稿日期: 1999-10-12, 修回日期: 1999-11-29, 定稿日期: 1999-12-25

(Received October 12, 1999. Revised November 29, 1999. Accepted December 25, 1999)

自旋,理论上的探讨也较为复杂.1986年始,前苏联和美国的一些实验室成功地合成出了有机磁性体样品^[3],有机磁性体的研究在实验上取得了重大进展,对有机铁磁体的理论设计提出了现实性的要求,引起了理论工作者的极大关注^[4].

对于平面有机双自由基分子基态自旋多重度预测的理论方法有多种,如1950年Longuet-Higgins^[5a]提出的预测交替共轭有机分子的基态自旋多重度的宇称方法;1968年Mataga^[5b]提出的基于间苯一或二维方向连接未成对自旋,而形成高自旋的方法;1978年Ovchinnikov^[5c]基于改进的Pariser-Parr-Pople Hamiltonian所描绘的电子交换作用,给出了共轭非Kekule分子模型和确定分子自旋的公式 $S = (n^* - n)/2$;1987年Yamaguchi^[5d]提出的自旋极化规则.依照这些理论规则,我们可以对平面共轭的有机双自由基分子基态自旋多重度(自由基耦合性质)进行预测^[6].但对于非平面的有机双自由基分子的基态自旋多重度预测的理论规则,到目前为止研究较少^[7].

本文选取了带甲氧基的非平面双自由基体系,利用Gaussian 94程序中的非限制Hartree-Fork

(UHF)方法,研究了这些双自由基体系的基态构型及自旋耦合规律,为实验合成新的以自由基为耦合单元的有机磁性材料提供有意义的理论依据.

1 计算模型和方法

选取的双自由基体系如图1所示.所有体系中苯环均采用平面构型,其它结构参数取从头算UHF/4-31G和UHF/6-31G方法优化结果,所有体系的单、三重态构型分别优化.

在简单价键法近似下^[5a],共轭多自由基的基态自旋可用Heisenberg Hamilton表征:

$$H = \sum_{i < j} -2J_{ij}S_iS_j$$

因此,对于双自由基体系,如果UHF波函数中高于三重态的污染可以忽略,则可由下式估算有效交换积分 J_{ij} ^[8]:

$$J_{ij} = \frac{E(S) - E(T)}{S^2(T) - S^2(S)}$$

式中 $E(S)$, $E(T)$ 分别表示单重态(S)、三重态(T)体系的总能量, S^2 为自旋平方期望值.

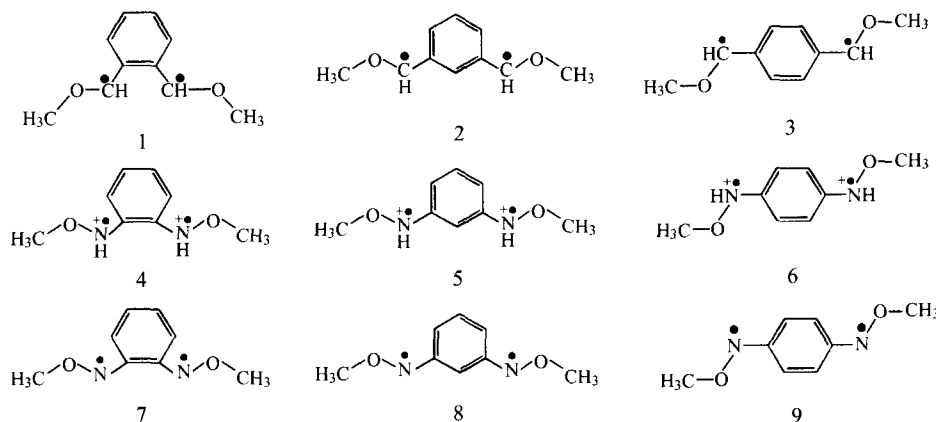


图1 选取的二甲氧基双自由基体系模型

2 结果与讨论

2.1 体系的几何结构

选取4-31G和6-31G基组分别优化了所选体系的几何构型,得到了它们各自的稳定几何结构:体系1,2,7,8属于 C_{2v} 群,9为 C_{2h} 群,烷氧基的C、O与苯环及自由基在同一平面上;体系3,4,5属于 C_2 群,体系6属于 C_i 群,烷氧基的C、O与苯环及自由

基不在同一平面上.所有体系的两个自由基与苯环处于同一共轭平面.

2.2 高低自旋态的能量差和有效交换积分

基于优化的双自由基体系几何结构,用从头算UHF方法,分别在4-31G和6-31G基组水平上计算不同自旋基态的能量和有效交换积分,所得结果分别列于表1,表2中.

表 1 体系单、三重态的能量(a.u.), $\langle S^2 \rangle$ 及 J_{ij} (cm⁻¹)值(UHF, 4-31G)

体系	E(T)	E(S)	S ² (T)	S ² (S)	J _{ij}
1	-534.52	-534.55	2.06	1.26	-8230.30
2	-534.56	-534.51	2.66	1.30	9682.69
3	-534.52	-534.53	2.03	1.17	-2552.03
4	-566.94	-566.95	2.15	1.00	-1908.48
5	-567.00	-566.94	2.66	1.33	9901.10
6	-566.96	-566.99	2.04	1.09	-6930.78
7	-566.38	-566.41	2.05	1.32	-9019.51
8	-566.43	-566.37	2.71	1.33	8897.62
9	-566.39	-566.42	2.03	1.25	-8441.34

表 2 体系单、三重态的能量(a.u.), $\langle S^2 \rangle$ 及 J_{ij} (cm⁻¹)值(UHF, 6-31G)

体系	E(T)	E(S)	S ² (T)	S ² (S)	J _{ij}
1	-535.08	-535.11	2.05	1.28	-8550.96
2	-535.12	-535.07	2.80	1.28	7219.56
3	-535.08	-535.12	2.03	1.19	-10451.18
4	-567.53	-567.54	2.15	1.03	-1925.22
5	-567.60	-567.53	2.68	1.34	11465.10
6	-567.56	-567.59	2.04	1.12	-7165.78
7	-566.98	-567.00	2.05	1.34	-6182.39
8	-567.02	-566.96	2.80	1.35	6054.48
9	-566.98	-567.01	2.03	1.27	-8663.48

由表 1, 表 2 可看出, 不同基组情况下体系的 J_{ij} 值规律相同, 两自由基处于苯环间位时 $J_{ij} > 0$, 体系

三重基态稳定, 自由基间表现为铁磁性耦合; 两自由基处于苯环邻、对位时 $J_{ij} < 0$, 体系单重基态稳定, 自由基间表现为反铁磁性耦合. 与体系的构型相对照, 符合 Yamaguchi 基于对共轭型双卡宾的计算得到的自旋拓扑规则, 我们的结果使这一规则得到推广, 它对于非平面型双自由基的共轭体系也同样适用, 这对于有机铁磁性的分子设计非常重要. 当把 $\cdot\text{N}-\text{O}$ 、 $\cdot\text{C}-\text{O}$ 作为一个共轭型的准原子时, 可得出与 Ovchinnikov 公式 $S = (n^* - n)/2$ 相同的结果. 同时我们的计算结果与价键(VB)法对体系基态自旋的预言完全一致^[9]. 因此, 从头算 UHF 方法对于非平面共轭自由基体系的理论分析也是可靠的. 另外, 表中还指出, 体系 5 的三重态能量最低, J_{ij} 值最大, 说明在这些体系中, 与苯环间位相连的两正离子自由基间的铁磁耦合最强, 这一结果提示我们: 可以通过选取离子性自由基来提高体系的稳定性和铁磁性相变温度^[10], 使有机铁磁体更接近实用化.

2.3 自旋密度分布情况分析

运用从头算 UHF 方法, 可以得到体系中每个原子电子的自旋密度分布情况, 根据自旋密度分布, 也可定性地说明自由基的耦合情况, 下面取其中三个体系加以说明(S, T 分别代表单, 三态), 其余体系也可以得出相同的结果.

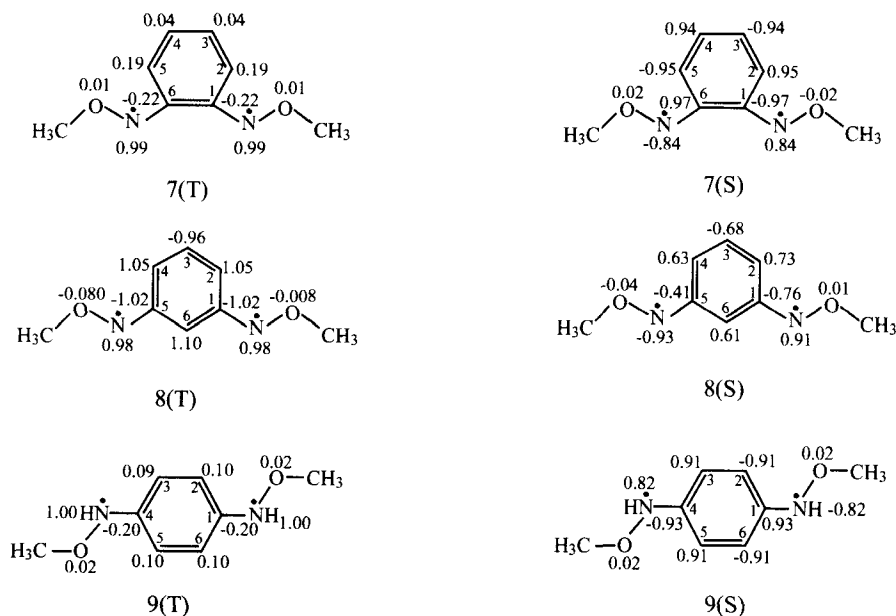


图 2 三种体系的自旋密度分布

对于体系 7, 9, 单重态时, 体系中的自旋密度分布符合正负交替特征, 而在三重态时, 就有相邻的 C 原子上的自旋都是负的(体系 7 中 1-C, 6-C 自旋

密度都为 -0.22) 或正的(体系 9 中 5-C, 6-C 自旋密度都为 0.10), 不符合自旋正负交替特征, 说明三重态不能稳定存在, 稳定体系应为单重基态. 对于体

系8,情况正好相反,体系处于单重态时,N和相邻的5-C的自旋都为负值(N为-0.93,5-C为-0.41),而处于三重态时,自旋符合正负交替特征,因此体系8的稳定态应为三重态,这和用有效交换积分来判断的结果一致.同时看到两个氧氮自由基的自旋方向是相同的,即它们之间是铁磁性耦合.另外从自旋密度分布可以看到,对于氧氮自由基,自旋密度大都集中在氮上,而分布在氧上的极小,由此说明,在运用Ovchinnikov公式时,把氧氮自由基作为一个准原子处理是可行的.

以上对烷氧双自由基体系的从头算UHF结果进行了分析,自旋耦合的自旋拓扑规则,自旋极化规则及Ovchinnikov自旋耦合公式,对这些体系都同样适用,说明对于非平面分子,如果两个自由基在同一平面耦合,非平面部分若不参与共轭,仍可用处理平面共轭分子的方法来讨论,结果不受非平面部分的影响,而非平面部分的存在有助于改善体系的稳定性.得到的这些规则,可以使我们更为简便地判断体系出现的铁磁性耦合,对有机磁性体的分子设计及实验合成具有现实意义.对于两个自由基在不同平面间的耦合,我们将作进一步的研究.

References

- 1 J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 201.
- 2 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1910.
- 3 (a) Y. V. Korshak, A. A. Ovchinnikov, A. M. Shapiro, T. V. Medvedeva, V. N. Spektor, *JETP*, **1986**, 43, 399.
(b) J. B. Torrance, S. Oostra, A. Zazzal, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 709.
- 4 N. N. Tyutyulkov, C. I. Ivanov, I. Schopon, O. E. Polansky, G. Olblich, *Int. J. Quant. Chem.*, **1988**, 34, 361.
- 5 (a) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 265, 275, 283.
(b) N. Mataga, *Theor. Chim. Acta*, **1968**, 10, 273.
(c) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta*, **1978**, 47, 297.
(d) K. Yamaguchi, Y. Toyoda, T. Fueno, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 81.
- 6 (a) QIU Yong-Qing, ZHAO Cheng-Da, *Acta Chimica Sinica*, **1996**, 54, 1177 (in Chinese).
(b) QIU Yong-Qing, ZHAO Cheng-Da, *Acta Chimica Sinica*, **1997**, 55, 129 (in Chinese).
- 7 CUI Meng, FENG Ji-Kang, ZHANG Hong-Xing, GE Mao-Fa, SUN Chia-Chung, ZHANG Jing-Ping, *Synth. Met.*, **1999**, 100, 261.
- 8 LI Jia-Bo, ZHANG Qian-Er, *Science in China (B)*, **1992**, 2, 122 (in Chinese).
- 9 D. J. Klein, C. J. Nokin, S. Alexander, F. A. Matson, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 22, 3101.
- 10 S. H. Liu, *J. Magn. Mater.*, **1989**, 82, 294.

(Ed. XIE Hui-Qin)

(TAN Gen-Mei)

最新化学类图书书讯

书名	定价	书名	定价
表面化学	48 元	国际标准常规分析方法大全	205 元
催化化学(上、下册)	113 元	21 世纪的分析化学	60 元
量子化学基本原理和从头计算法(上、下册)	70 元	涂料化学	43 元
有机硅高分子化学	42 元	有机化合物结构鉴定与有机波谱学	69 元
高纯水的制备及检测技术	45 元	高分子合成原理及工艺学	84 元
常用中草药高效液相色谱分析	72 元	应用胶体化学	36 元
分析化学中的多元络合物	51 元	微波化学	50 元
流动注射分析法	35 元	晶体生长形态学	33 元

注意: 书价已含邮挂费,购书者请写清书名、姓名和详细地址。购书地址:北京 55 信箱清平书店 金莉 收。

邮编:100053, 开户行:招商银行展览路支行,账号:0981106810001. 户名:北京清平书店有限公司。

电话:010-83154081