

文章编号: 1674-8085(2016)03-0025-05

莫比乌斯型环多并苯(Möbius [n]cyclacenes, $n = 7 \sim 10$)的开壳单态双自由基特性研究

*王银锋^{1,2}, 李 佳^{1,2}, 黄俭根^{1,2}

(1. 井冈山大学应用化学研究所, 江西, 吉安 343009; 2. 井冈山大学化学化工学院, 江西, 吉安 343009)

摘 要: 采用密度泛函结合对称性破损(DFT-UBS)方法研究了莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)的结构、稳定性及其开壳单态双自由基特性, 为莫比乌斯型单层纳米管材料和自旋器件材料的基础研究提供理论依据。计算结果表明, 随着融合六元环数目 n 的增加, 莫比乌斯型环多并苯体系的基态由闭壳型(CS)单态慢慢变为了开壳型(OS)单态; Möbius[7]和 Möbius[8]的基态是 CS 单态; 而 Möbius[9]和 Möbius[10]的基态是 OS 单态, 即 Möbius[9]和 Möbius[10]的基态具有典型的单态双自由基特征。

关键词: 开壳单态双自由基; 电场诱导; 莫比乌斯

中图分类号: O641

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2016.03.006

THEORETICAL RESEARCH ON THE OPEN-SHELL SINGLET DIRADICAL CHARACTERISTICS OF THE MOBIUS [N]CYCLACENES, ($N = 7 \sim 10$)

* WANG Yin-feng^{1,2}, LI Jia^{1,2}, HUANG Jian-gen^{1,2}

(1. Institute of Applied Chemistry, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: The structures, stabilities, and the open-shell singlet diradical characteristics of the Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$) were investigated based on an unrestricted broken spin-symmetry density functional theory (UBS-DFT), to provide a theoretical basis for the basic research of Möbius single-layer nanotubes and spintronics materials. The calculations indicate that the ground state of the Möbius[n] changes from close-shell (CS) singlet state into open-shell (OS) one with increasing the number of the fused six-membered rings. The ground states of both Möbius[7] and Möbius[8] are CS singlet states, while that of the both Möbius[9] and Möbius[10] are OS ones. The Möbius[9] and Möbius[10] exhibit significant open-shell singlet diradical characteristics.

Key words: open-shell singlet diradical; electric field inducement; Möbius

对于合成化学家和理论化学家来说, 拓扑感兴趣的分子的设计及其性质的研究是一个持续性的挑战。莫比乌斯(Möbius)环是一种特殊的拓扑学结构, 它只有一个面(表面)和一个边界(如图1所示)。近年来, 研究人员花费了大量的精力来研究莫比乌斯分子独特的几何结构^[1-3]及它们所特有的物理和化学性质^[4-7]。



图1 莫比乌斯环
Fig.1 Möbius strip

收稿日期: 2016-01-02; 修改日期: 2016-03-17

基金项目: 江西省科技厅青年科学基金项目(20114BAB213007); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ12486); 吉林大学理论化学计算国家重点实验室的开放课题(2010 年)

作者简介: *王银锋(1979-), 男, 湖北枝江人, 副教授, 博士, 主要从事理论化学计算研究(E-mail: cyclont@yeah.net);

李 佳(1983-), 男, 四川南充人, 讲师, 博士, 主要从事理论化学计算研究(E-mail: xmujieli@163.com);

黄俭根(1964-), 男, 江西吉水人, 教授, 博士, 主要从事理论化学计算研究(E-mail: huangjiangen@jgsu.edu.cn).

2003年, Herges等人合成了第一个稳定的莫比乌斯芳香碳氢化合物^[2]。目前, 根据构成的不同, 作为研究对象的莫比乌斯带体系主要分为两种: 莫比乌斯环轮烯(Möbius annulenes)和莫比乌斯环并苯(Möbius cyclacenes)。前者对应的是普通的环轮烯, 后者是多聚苯环。目前, 对于后者的研究还主要基于理论上。笔者最近首次预测了Möbius篮子分子的结构及其光学性质, 展现了成篮效应和扭曲效应对结构和非线性光学性质等的影响^[7]。

随着自旋电子学的兴起, 自旋器件材料已经引起了人们越来越多的注意^[8-9]。利用高自旋的双自由基体系作为基元构造分子可在发展新型有机磁性材料方面得到更广泛地应用^[10-11]。人们在努力获得稳定的单态双自由基体系方面已经做了大量的工作^[12-13]。吴耀庭等人^[13]在合成双苯[de,mn]稠四苯时发现其具有单态双自由基特征。Bendikov 等人^[14]和陈中方等人^[15]分别通过理论计算认为苯环数目大于五的直链多并苯体系、环多并苯体系以及锯齿型短纳米管体系的基态应是开壳型的单态。Kubo等人^[16]和Nakano等人^[17]已经成功地设计并合成了两类相对比较稳定的芳香性多聚环碳氢化合物, 这些化合物显示出了显著的开壳单态特征。

考虑到苯环数目大于五的直链多并苯体系和环多并苯体系的基态是开壳型的单态^[15], 本研究采用密度泛函结合对称性破损(DFT-UBS)方法研究了莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)的开壳单态双自由基特性的结构、稳定性及其独特的开壳型单态双自由基特征, 为莫比乌斯型单层纳米管材料和自旋器件材料的基础研究提供理论依据。

1 计算方法

莫比乌斯型环多并苯Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)的结构优化和振动频率的计算采用M06-2X/6-31+G(d)方法得到。

开壳型的单态(OS)双自由基结构的双自由基的特征可用双自由基特征值(y_0) 来表示。 y_0 采用以下方法计算得到^[18]:

$$y_0 = 1 - \frac{n_{\text{HOMO}} - n_{\text{LUMO}}}{1 + \left(\frac{n_{\text{HOMO}} - n_{\text{LUMO}}}{2} \right)^2} \quad (1)$$

其中, n_{HOMO} 和 n_{LUMO} 分别代表HOMO和LUMO的占据数。 y_0 分别是0和1时说明体系分别是闭壳型(非自由基)的和纯的开壳型双自由基。

由于 $\langle S^2 \rangle$ 值偏差非常小, 计算过程中的三态结构的自旋污染可以忽略。全部的计算都采用高斯程序包来完成。

2 结果与讨论

采用M06-2X/6-31+G(d)方法优化得到莫比乌斯型环多并苯Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)的结构见图2, 相关的几何参数见表1所示。

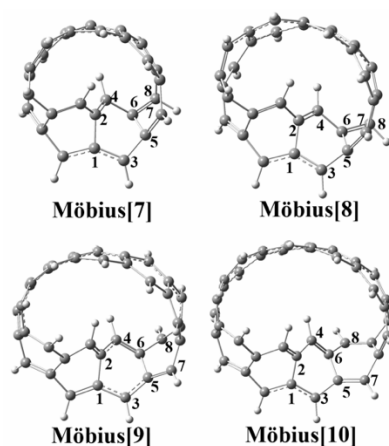


图2 莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)的结构

Fig.2 Structures of the Möbius cyclacenes (Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)

从图2可见, Möbius[7]、Möbius[8]、Möbius[9]和Möbius[10]的结构分别是由7、8、9和10个融合的六元环组成。由于Möbius拓扑结构的影响, 每个Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)均存在一个翻转扭曲的区域(图2中原子标号区域)—扭结区域。

对扭结区域的C-C键长的分析可以发现, 对Möbius[9]和Möbius[10]来说, 它们各自的开壳型单态(OS)、闭壳型单态(CS)及开壳型三态(T)之间的相应C-C键长差异并不大($< 0.08 \text{ \AA}$)。比如, CS的Möbius[9]的C4-C6只比OS的相应值长 $0.07 \text{ \AA}$; CS的Möbius[10]的C4-C6只比OS的相应值长 $0.075 \text{ \AA}$ 。对于Möbius[7]和Möbius[8]来说, 各自的OS结构和T结构很相近, 由于扭结区域空间位阻的影响, Möbius[7]和Möbius[8]的CS结构的C5-C6键长分别达到了 2.730 和 $2.759 \text{ \AA}$, 因此Möbius[7]和Möbius[8]的CS结构在扭结区域是十元环, 而不是跟OS和T结

构一样的两个六元环。而由于融合的六元环数目的增加，Möbius[9]和Möbius[10]的任何结构均未出现十元环。这些说明对于Möbius[7]和Möbius[8]来说，由于Möbius带的直径较小，CS单态在扭结区域为克

服位阻效应采取了融合的十元环的方式；而对于Möbius[9]和Möbius[10]来说，Möbius带的直径较大，CS单态在扭结区域采用融合的六元环并不影响其结构的稳定性。

表1 莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], n = 7~10)的相关几个参数 (单位: Å)

Table 1 Relative geometric parameters (in Å) of Möbius cyclacenes (Möbius[n], n = 7~10)

	Möbius[7]			Möbius[8]		
	CS	OS	T	CS	OS	T
C1-C2	1.475	1.484	1.484	1.480	1.491	1.494
C1-C3	1.506	1.424	1.421	1.487	1.415	1.395
C2-C4	1.487	1.453	1.453	1.474	1.352	1.358
C3-C4	2.926	2.801	2.802	3.018	2.849	2.897
C3-C5	1.345	1.519	1.523	1.327	1.495	1.485
C4-C6	1.321	1.349	1.349	1.314	1.463	1.469
C5-C6	2.730	1.496	1.493	2.759	1.483	1.514
C5-C7	1.334	1.366	1.366	1.323	1.358	1.378
C6-C8	1.317	1.479	1.483	1.314	1.371	1.376
C7-C8	2.954	2.824	2.830	3.012	2.862	2.596

	Möbius[9]			Möbius[10]		
	CS	OS	T	CS	OS	T
C1-C2	1.493	1.487	1.479	1.498	1.487	1.483
C1-C3	1.430	1.458	1.402	1.436	1.386	1.419
C2-C4	1.445	1.460	1.406	1.418	1.357	1.454
C3-C4	2.842	2.859	2.839	2.839	2.846	2.853
C3-C5	1.441	1.441	1.482	1.427	1.475	1.465
C4-C6	1.355	1.348	1.388	1.378	1.453	1.389
C5-C6	1.501	1.490	1.473	1.501	1.470	1.487
C5-C7	1.379	1.378	1.367	1.383	1.368	1.364
C6-C8	1.434	1.456	1.432	1.407	1.373	1.455
C7-C8	2.823	2.849	2.840	2.837	2.838	2.850

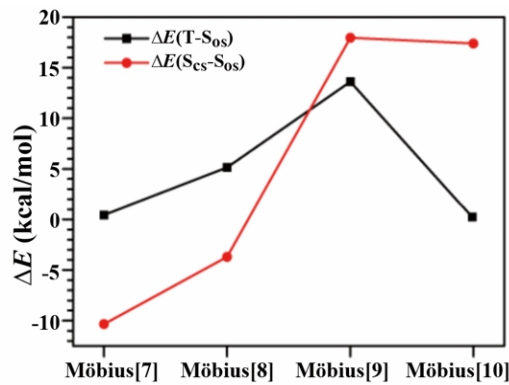


图3 莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], n = 7~10)的相对能量

Fig.3 Relative energies of the Möbius cyclacenes (Möbius[n], n=7~10)

图3给出了Möbius[n] (n = 7~10)的三种状态的相对能量。其中， $\Delta E(T-S_{os})$ 表示开壳型三态的Möbius[n]与开壳型单态的Möbius[n]之间的能量

差； $\Delta E(S_{cs}-S_{os})$ 表示闭壳型单态的Möbius[n]与开壳型单态的Möbius[n]之间的能量差。从图可以看出，除了Möbius[7]和Möbius[8]的 $\Delta E(S_{cs}-S_{os})$ 小于零外，其它的 $\Delta E(S_{cs}-S_{os})$ 和 $\Delta E(T-S_{os})$ 都大于零。因此，对于Möbius[7]和Möbius[8]，由于CS单态存在融合的十元环减弱了体系的空间位阻，其能量要比OS单态和T态的能量稍低；而对于Möbius[9]和Möbius[10]，随着融合六元环数目的增加，空间位阻效应并没有产生十元环以降低CS单态的能量，因此，OS单态的能量要比CS单态和T态的能量都要低。基于以上分析可知，Möbius[7]和Möbius[8]的CS单态是稳定的基态；而Möbius[9]和Möbius[10]的OS单态是稳定的基态。也就是说，随着融合六元环数目n的增加，莫比乌斯型环多并苯体系的基态由CS单态慢慢变

为了OS单态。

表2给出了Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)的OS状态的双自由基特征值(y_0)。从表2可以看出除了Möbius[7]外, Möbius[n] ($n = 8 \sim 10$)的OS状态的 y_0 值非常接近, 而且都明显大于0.5。考虑到Möbius[9]和Möbius[10]的CS单态的能量是各自的三个态中能量最低的, 因此, Möbius[9]和Möbius[10]是典型的单态双自由基体系。

表2 得到Möbius[n], ($n = 7 \sim 10$)的OS单态的单态双自由基特征值(y_0)

Table 2 Values of singlet diradical characteristics (y_0) for OS of Möbius[n], ($n = 7 \sim 10$)

	y_0
Möbius[7]	0.795
Möbius[8]	0.770
Möbius[9]	0.770
Möbius[10]	0.772

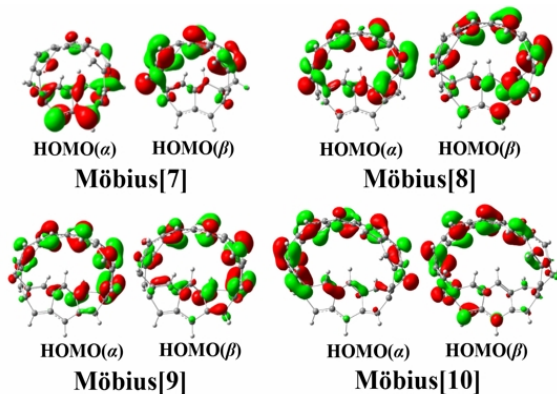


图4 莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)的OS单态的自由基电子定位

Fig.4 Singlet diradical electron localizations of the OS Möbius cyclacenes (Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)

图4给出了Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)的OS单态的前线分子轨道。对于Möbius[7]的OS单态结构, 从图可看出一个自由基电子(HOMO(α))主要分布在扭结区域, 而另一个电子(HOMO(β))主要分布非扭结区域。对于Möbius[n] ($n = 8 \sim 10$)的OS单态来说, 每个体系的两个自由基电子虽然主要分布于非扭结区域, 但是它们仍然具有明显不同的分布特征。图中HOMO(α)和HOMO(β)的电子云在同一位置的颜色是相对的, 这说明两个自由基电子具有明显不同的相位; HOMO(α)在扭结区域的分布主要居于

环的内侧, 而HOMO(β)则扩散到了环的外侧。

3 结论

采用密度泛函结合对称性破损(DFT-UBS)方法研究了莫比乌斯型环多并苯(Möbius[n], $n = 7 \sim 10$)的不同电子态的结构、相对稳定性及单态双自由基特征, 并得到如下结论:

(1) Möbius[n] ($n = 7 \sim 10$)都存在开壳型单态(OS)、闭壳型单态(CS)和开壳型三态(T)三种稳定结构。

(2) 随着融合六元环数目 n 的增加, 莫比乌斯型环多并苯体系的基态由CS单态慢慢变为了OS单态, Möbius[7]和Möbius[8]的CS单态是稳定的基态; 而Möbius[9]和Möbius[10]的OS单态是稳定的基态。

(3) Möbius[9]和Möbius[10]具有典型的单态双自由基特征。

参考文献:

- [1] David L M. Aromatics do the twist[J]. Nature, 2003, 426: 776-777.
- [2] Rainer H. Topology in chemistry: Designing Möbius molecules[J]. Chem. Rev, 2006, 106(12): 4820-4282.
- [3] Rzepa H S. Möbius aromaticity and delocalization[J]. Chem. Rev, 2005, 105(10): 3697-3715.
- [4] Castro C, Chen Z F, Wannere C S, et al. Investigation of a putative möbius aromatic hydrocarbon. the effect of benzannelation on Möbius [4n]Annulene Aromaticity[J]. J. Am. Chem. Soc, 2005, 127(8): 2425-2432.
- [5] Rappaport S M, Rzepa H S. Intrinsically chiral aromaticity. rules incorporating linking number, twist, and writhe for higher-twist möbius annulenes[J]. J. Am. Chem. Soc, 2008, 130(24): 7613-7619.
- [6] Stępień M, Latos-Grażyński L, Sprutta N, et al. Expanded porphyrin with a split personality: a Hückel-Möbius aromaticity switch[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2007, 119(41): 8015-8019.
- [7] Wang Y F, Li Z, Li Y, et al. Möbius basket molecule: structure and properties[J]. Phys. Chem. Chem. Phys, 2010, 12(31): 8847-8855.
- [8] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A. Spintronics:

- A spin-based electronics vision for the future[J]. Science, 2001, 294 (5546):1488-1495.
- [9] Jung Y, Head-Gordon M. Controlling the extent of diradical character by utilizing neighboring group interactions[J]. J. Phys. Chem. A, 2003, 107(38): 7475-7481.
- [10] Dougherty D A. Spin control in organic molecules[J]. Acc. Chem. Res, 1991, 24(3): 88-94.
- [11] Kubo T, Sakamoto M, Akabane M, et al. Four-stage amphoteric redox properties and biradicaloid character of tetra-tert-butylidicyclopenta[b,d]thieno [1,2,3-cd;5,6,7-c'd']diphenylene[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2004, 116(47): 6636-6641.
- [12] Borden W T, Iwamura H, Berson J A. Violations of hund's rule in non-kekule hydrocarbons: theoretical prediction and experimental verification[J]. Acc. Chem. Res, 1994, 27(4): 109-116.
- [13] Wu T C, Chen C H, Hibi D, et al. Synthesis, structure, and photophysical properties of dibenzo [de,mn]naphthalenes[J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2010, 122(39): 7213-7216..
- [14] Bendikov M, Duong H M, Starkey K, et al. Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states[J]. J. Am. Chem. Soc, 2004, 126(24): 7416-7417.
- [15] Chen Z, Jiang D, Lu X, et al. Open-shell singlet character of cyclacenes and short zigzag nanotubes[J]. Org. Lett, 2007, 9(26): 5449-5452.
- [16] Kubo T, Shimizu A, Uruichi M, et al. Singlet biradical character of phenalenyl-based kekulé hydrocarbon with naphthoquinoid structure[J]. Org. Lett, 2007, 9(1): 81-84
- [17] Konishi A, Hirao Y, Nakano M, et al. Synthesis and characterization of teranthene: a singlet biradical polycyclic aromatic hydrocarbon having kekulé structures[J]. J. Am. Chem. Soc, 2010, 132(32): 11021-11023.
- [18] Kishi R, Nakano M, Ohta S, et al. Finite-field spin-flip configuration interaction calculation of the second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems[J]. J. Chem. Theor. Comput, 2007, 3 (5): 1699-1707.