

亞硝基自由基和Tempo自由基化合物的半經驗法MO理論計算探討

(Semi-Empirical MO Studies of Nitronyl-Nitroxide and Tempo-derivatives)

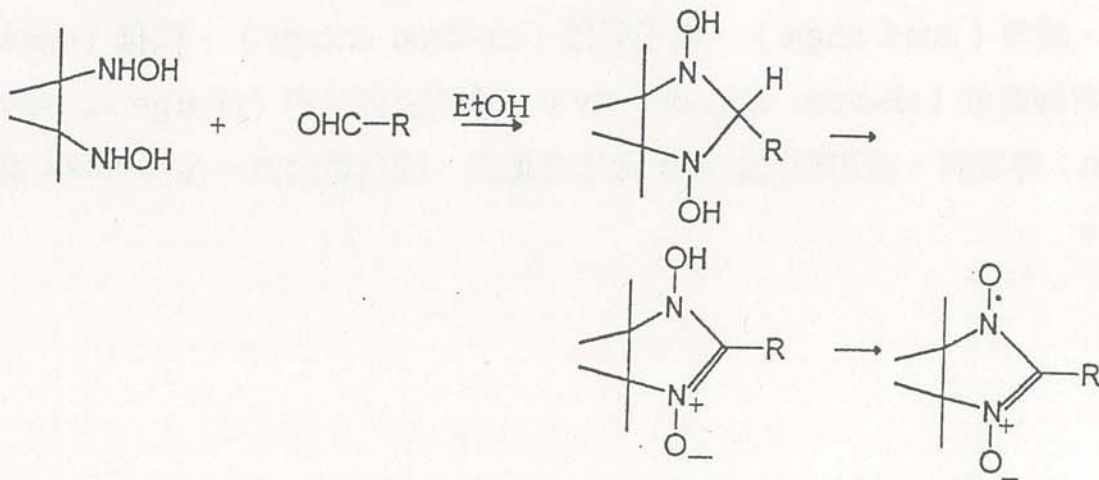
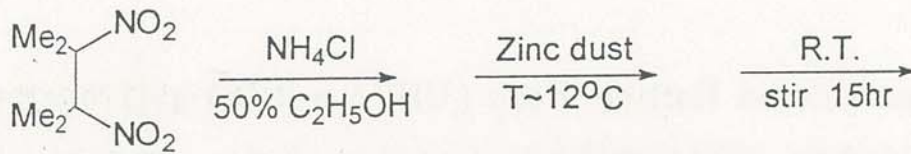
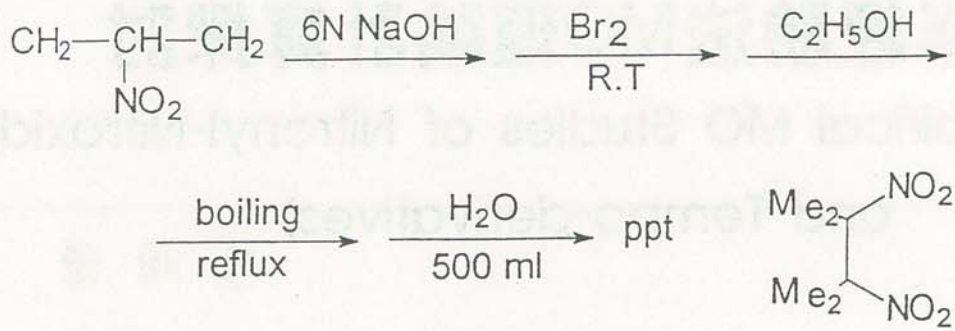
李 綺 縑

一、摘 要

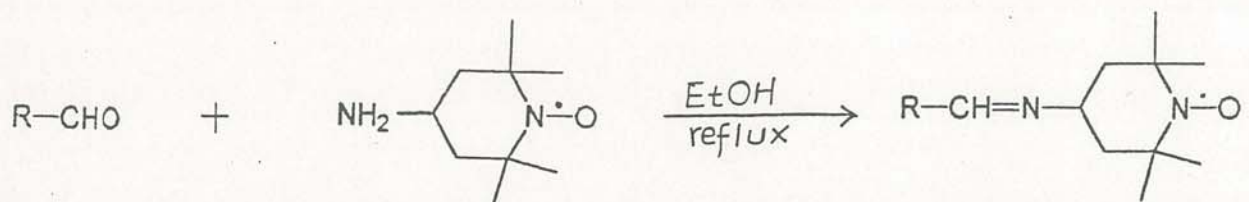
利用半經驗法Unrestricted Hartree-Fock (UHF)，INDO 計算亞硝基自由基和 Tempo 自由基化合物，可得生成熱 (heat of formation)、鍵長 (bond-length)、鍵角 (bond angle)、電子能階 (electron energy)、偶極 (dipole) 以及電子自旋密度 (electron spin density)、電荷密度分布 (charge density-population) 等資料，並將理論計算所獲得之鍵長、鍵角數據進一步與實驗所得數據比較之。

二、合成方法

化合物 (A) :



化合物 (B) ~ (E) :



三、內 容

在近二十年，穩定的有機自由基如 Nitronyl nitroxide，Tempo 衍生物等磁性物質被廣泛的研究，並有利用 *ab initio* 或 *semi-empirical MO* 計算方法，根據計算結果與實驗結果進一步的討論化合物性質，提出更詳細的解釋說明¹⁻⁹。如 radical 部分的堆積方式 (stacking-mode)、分子間鐵磁交換作用 (ferromagnetic intermolecular interaction)、有效交換積分 J (effective exchange integral)、電子自旋密度 (electron spin density)、自旋極化效應 (spin polarization effect) ……等等。

本篇主要利用 *semi-empirical MO* 理論計算五個化合物，

- (A) NIT-6M-oPy----- (2-(6-methyl-2-pyridyl)-4, 4, 5, 5-tetramethyl-4, 5-dihydro-1H-imidazolyl-oxy-3-oxide)。
- (B) p-Py-4NT----- (4-(4-pyridylidene-amino)-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl)。
- (C) p-F-4NT----- (4-(p-fluorobenzylidene-amino)-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl)。
- (D) p-NO₂-4NT----- (4-(p-nitrobenzylidene-amino)-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl)。
- (E) SALI-4NT----- (4-(o-hydroxybenzylidene-amino)-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl)。

結構式如 Fig.1.

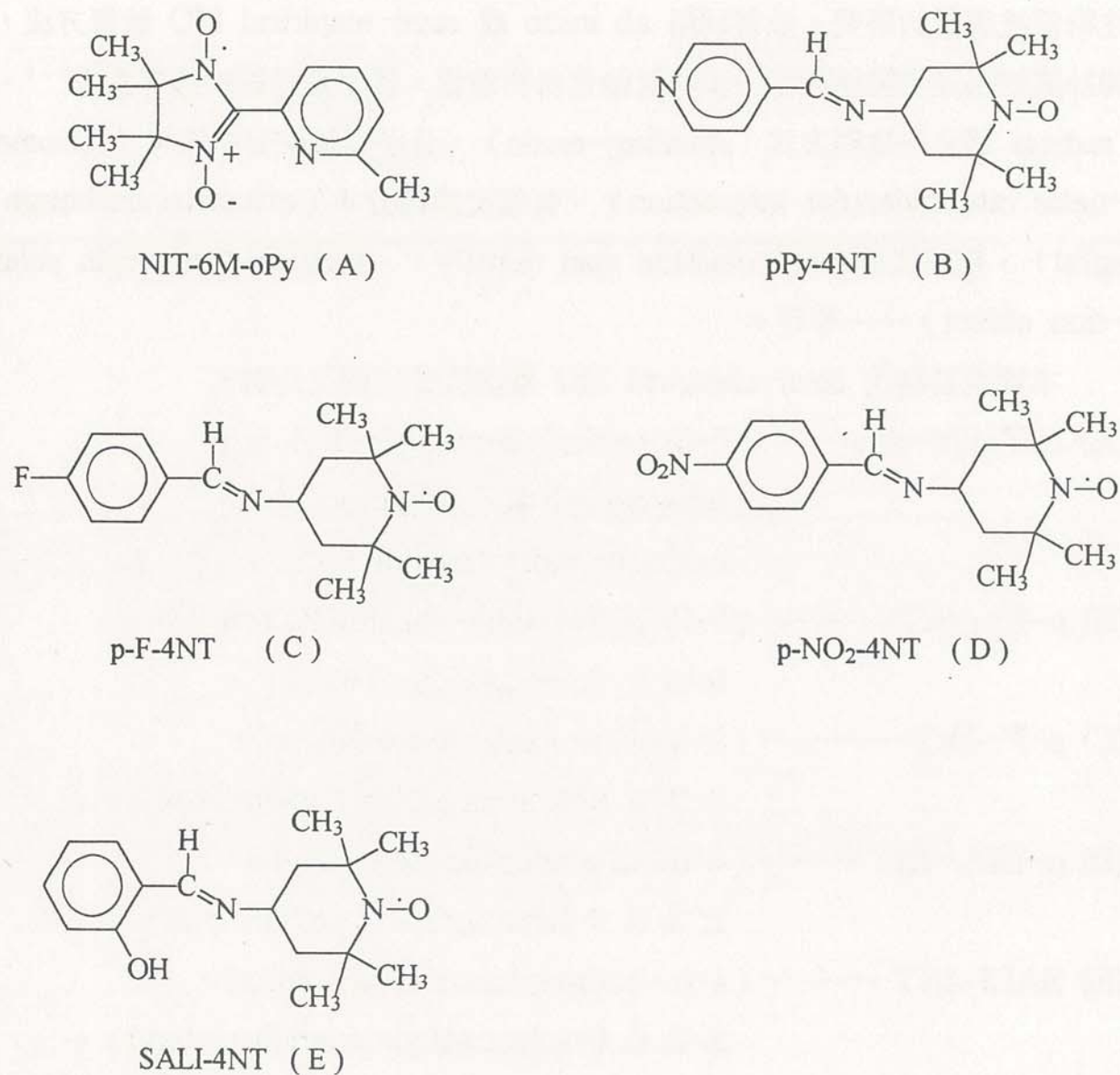


Fig.1. 五種化合物的名稱縮寫、結構及代號

Table 1. 可知化合物(A)-(E)的生成熱、總能量及極性大小

Table 1. 化合物(A)~(E)的總能量、生成熱、極性

Item	Total energy (a.u.)	Heat of formation (Kcal/mol)	Dipole (Debyes)
A	-171.959187008	-6865.7435625	2.450
B	-171.150815365	-7667.1328941	3.209
C	-193.310737790	-7992.5257692	3.155
D	-213.304502311	-8403.1013692	3.497
E	-185.237502050	-8058.7302758	2.665

Table 2. 列出鍵長理論計算值與實驗值

Table 2. 鍵長理論計算值與實驗值

項目	計算值 (Å) (平均值)	實驗值 (Å) (平均值)
N-O	1.250	1.272
C=N	1.296	1.236
N-Tempo	1.418	1.476
	1.444	1.491
(B) 	1.346	1.322
(C) 	1.356	1.369
(D) 	1.241	1.215
(E) 	1.37	1.39

Table 3. 列出鍵角理論計算值與實驗值。

Table 3. 鍵角理論計算值與實驗值


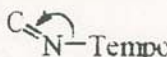
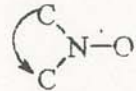



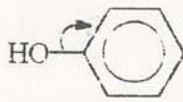
項目	計算值 (°) (平均值)	實驗值 (°) (平均值)
	127.26	124.1
	125.08	118.85
	117.64	115.98
(B) 	115.44	116.06
(C) 	118.76	118.45
(D) 	120.75	117.95
(E) 	121.55	118.45

Fig. 2—Fig. 6 為化合物(A)–(E)理論計算軌域能階圖。

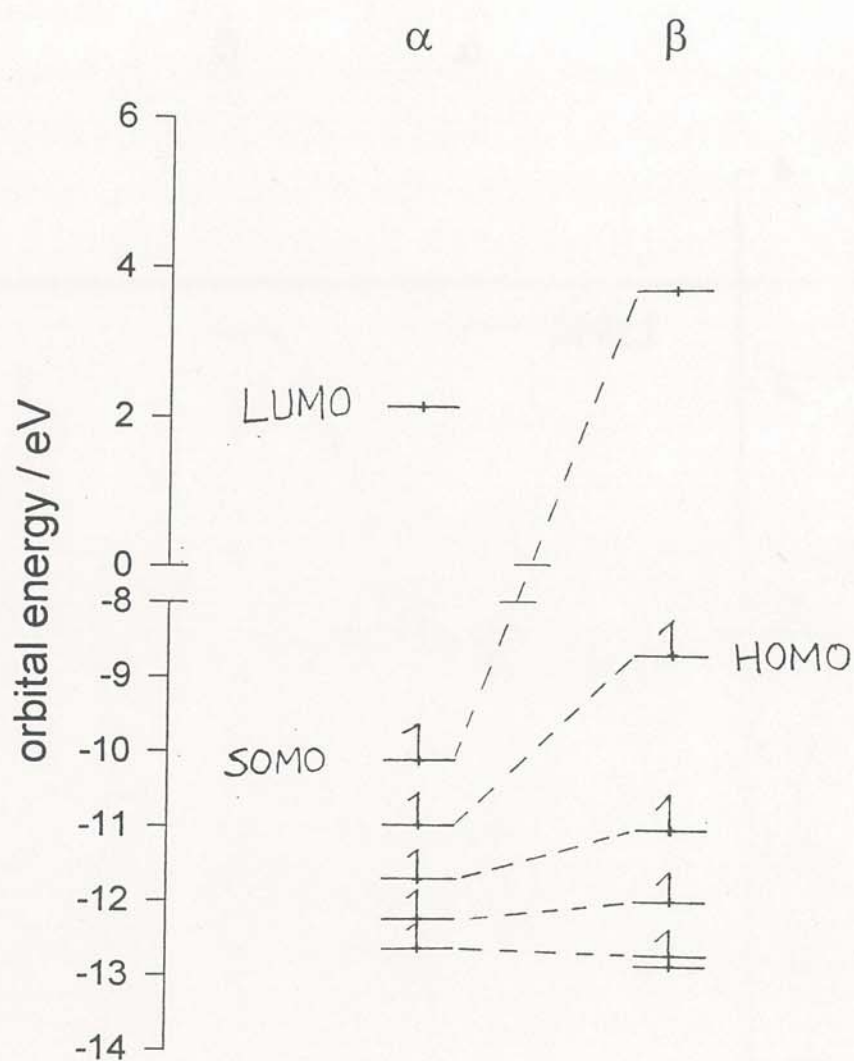


Fig.2 Compound (A) orbital energy diagram

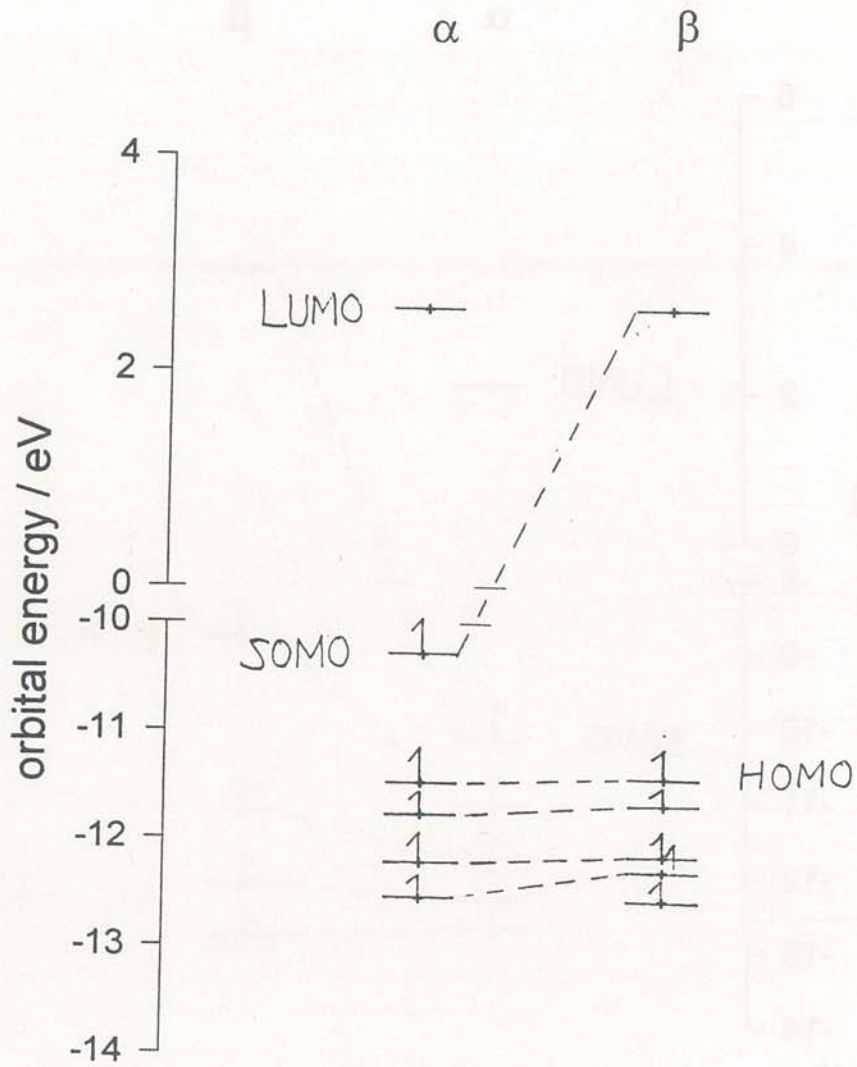


Fig.3 Compound (B) orbital energy diagram

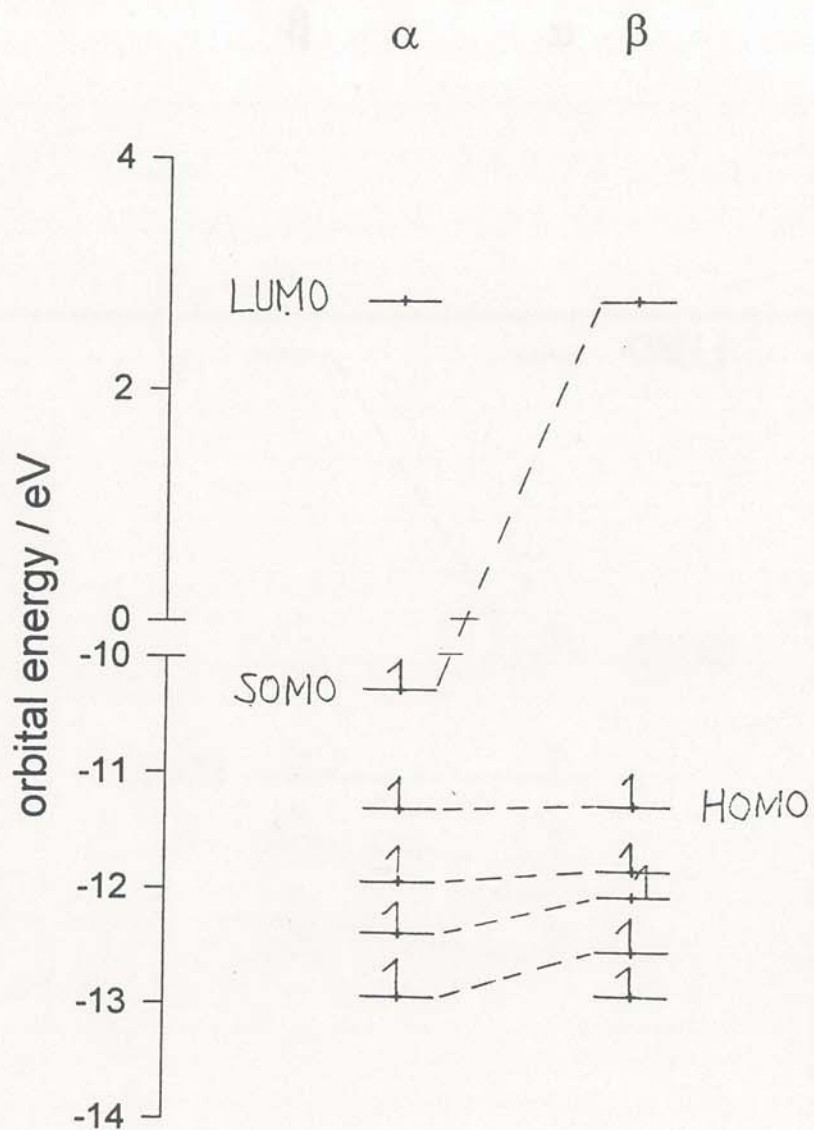


Fig.4 Compound (C) orbital energy diagram

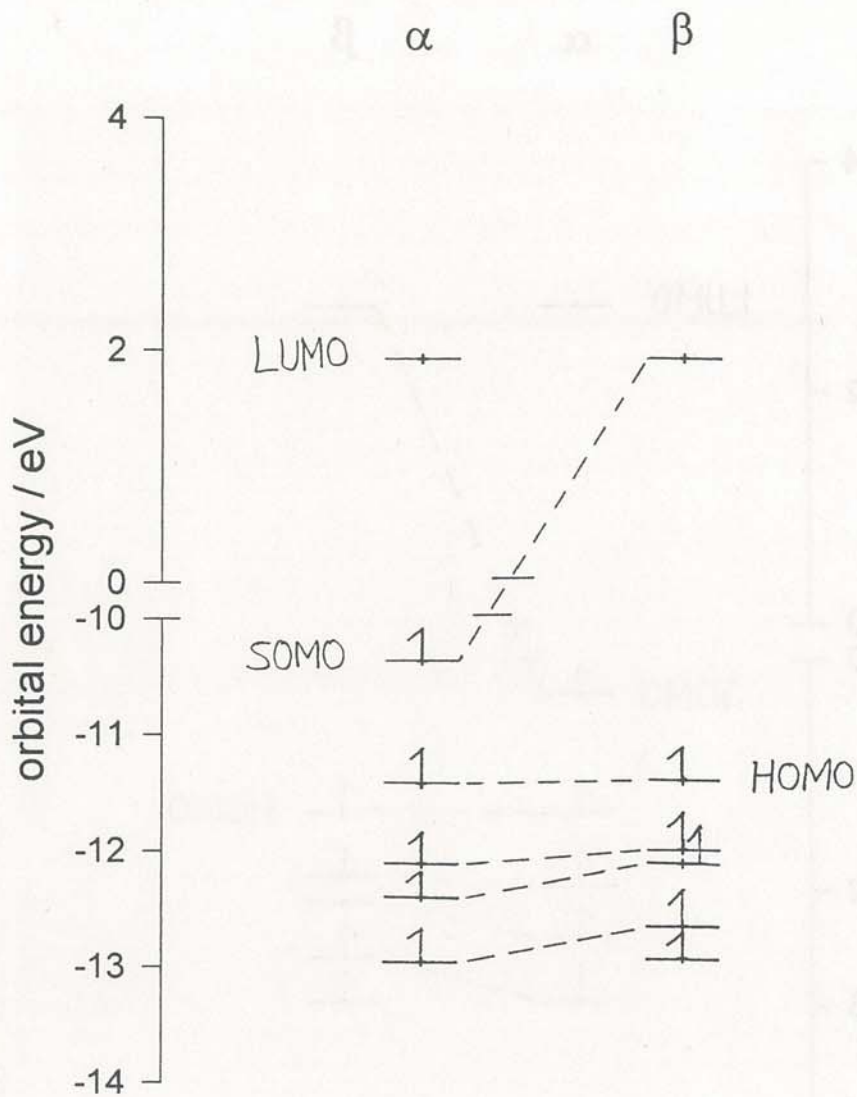


Fig.5 Compound (D) orbital energy diagram

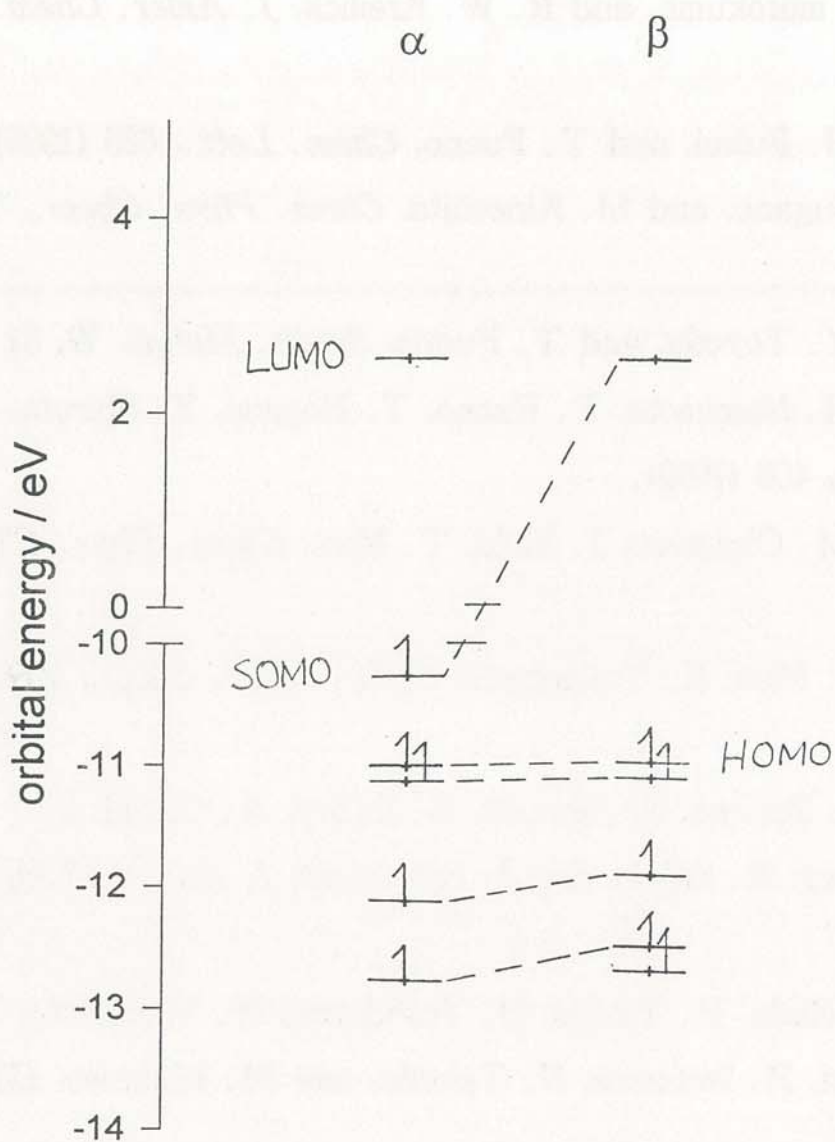


Fig.6 Compound (E) orbital energy diagram

四、參考文獻

1. M. S. Davis, K. morokuma, and R. W. Kreilick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5588 (1972).
2. K. Yamaguchi, H. Fukui, and T. Fueno, *Chem. Lett.*, 625 (1986).
3. K. Awaga, T. Sugano, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Chem.*, **141**, 540 (1987).
4. K. Yamaguchi, Y. Toyoda, and T. Fueno, *Synth. Metals*, **19**, 81 (1987).
5. K. Yamaguchi, H. Namimoto, T. Fueno, T. Nogami, Y. Shirota, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 408 (1990).
6. K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Maki, T. Noro, *Chem. Phys. Chem.*, **190**, 353 (1992).
7. M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Chem.*, **219**, 36 (1994).
8. A. Zheludev, V. Barome, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, and J. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 2019 (1994).
9. T. Nogami, T. Ishida, H. Tsuboi, H. Yoshikawa, H. Yamamoto, M. Yasui, F. Iwasaki, H. Iwamura, N. Takeda, and M. Ishikawa, *Chem. Lett.*, 635 (1995).