

УДК /537.226+537.311.33/537.6/8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. ЗВАРЫКИНА, В. Б. СТРЮКОВ, С. Я. УМАНСКИЙ,  
Д. Н. ФЕДУТИН, Р. П. ШИБАЕВА, Э. Г. РОЗАНЦЕВ

# ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИМИНОКСИЛЬНОГО БИРАДИКАЛА $C_{22}H_{12}N_2O_2$

(Представлено академиком В. Н. Кондрагьевым 4 XII 1973)

Локализация неспаренного электрона на фрагменте NO иминоксильных радикалов <sup>(1)</sup> делает их удобными объектами для исследования природы обменных взаимодействий в органических парамагнетиках <sup>(2)</sup>. В сообщении <sup>(3)</sup> показано, что использование новых асимптотических методов, развитых для расчета величины обменного взаимодействия при больших расстояниях между атомами <sup>(4-6)</sup>, позволяет качественно понять величину, анизотропию и знак обменных взаимодействий в кристаллических иминоксильных радикалах.

В данной работе приводятся результаты количественного сопоставления расчетов с экспериментом на примере иминоксильного бирадикала <sup>(7)</sup>  $O^{\cdot-}N<C_6H_4-(CH_2)_4-C_6H_4N^{\cdot-}O$ , в котором измерения магнитной восприимчивости обнаруживают сильный парный обмен. Для исследова-

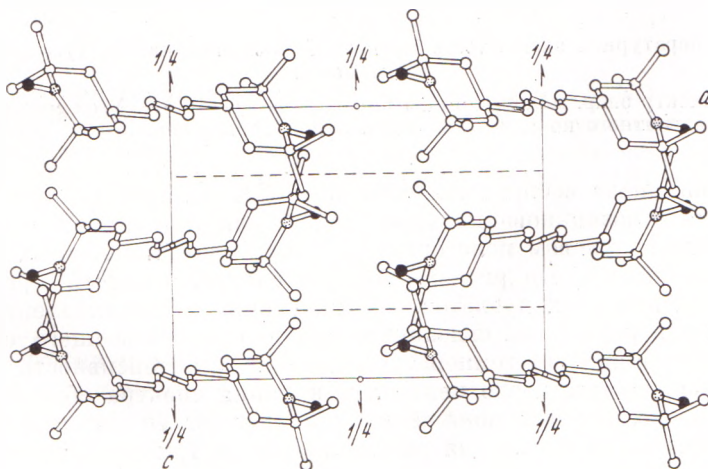


Рис. 1. Проекция структуры бирадикала вдоль направления  $b$

ования природы обмена нам потребовались результаты рентгеноструктурного анализа и данные о распределении спиновой плотности в фрагменте NO, которые были получены методом э.п.р. Спектры э.п.р. ( $\nu_0=9,3 \cdot 10^9$  сек<sup>-1</sup>) записывались на приборе РЭ-1301 с низкотемпературной приставкой. Точность регулировки температуры  $\pm 1^\circ$  К. Моноклинные кристаллы бирадикала имеют параметры элементарной ячейки:  $a=11,754$ ;  $b=10,980$ ;  $c=8,693$  Å,  $\gamma=88^\circ,05'$  и относятся к пространственной

группе  $P21/b$ . В ячейке содержится 2 молекулы, которые расположены в центрах симметрии. На рис. 1 приведена проекция структуры бирадикала вдоль направления  $b$ . Атомы кислорода радикалов, связанных центром симметрии, находятся на расстоянии 3,51 Å, соответствующие два атома азота удалены друг от друга на 4,85 Å. Шестичленный гетероцикл имеет конформацию кресла. Конфигурация связей около атома N представляет собой пирамиду: атом N выходит из плоскости соседних атомов СОС на 0,15 Å, и связь NO образует с плоскостью атомов CNC угол 20°.

Температурный ход магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{пара}}$  кристаллов бирадикала измерялся в интервале 1,38–300° К. (рис. 2). (Вычисленная величина  $\chi_{\text{диа}} = 2,78 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/моль.) Низкотемпературное возрастание  $\chi_{\text{пара}}$  подчиняется закону Кюри и, по-видимому, обязано дефектам. Температурный ход восприимчивости основной системы неспаренных электронов в интервале 10–300° К хорошо описывается в рамках антиферромагнитного парного гайзенберговского взаимодействия с величиной  $I_{05\text{м}} = 33,5^\circ \text{ К}$ .

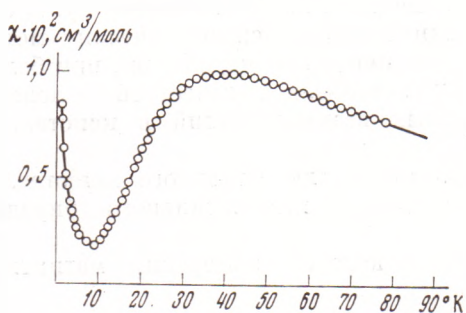


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ( $\chi_{\text{пара}}$ ) кристаллов бирадикала

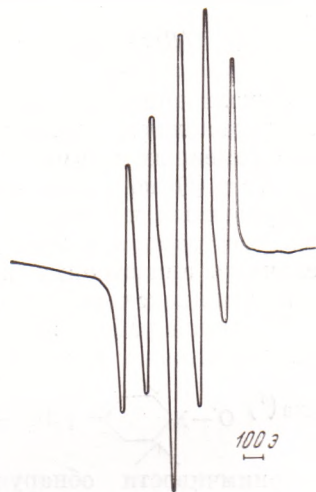


Рис. 3

Рис. 3. Спектр э.п.р. монокристалла бирадикала ( $T = 18^\circ \text{ К}$ ). Угол между вектором магнитного поля и осью радикальной пары равен  $\theta_1 = 24^\circ$  ( $\theta_2 = 41^\circ$ )

В районе спада восприимчивости 40–10° К наличие радикальных пар проявляется в возникновении характерного для триплетных возбуждений расщепления в нулевом поле спектров э.п.р. ориентированных монокристаллов бирадикала. На рис. 3 приведен спектр, который представляет собой наложение двух дублетов, возникающих от неэквивалентно расположенных пар радикалов, связанных плоскостью скользящего отражения рис. 1. При понижении температуры до 4,2° К интенсивность дублетов уменьшается. Отметим, что центральная линия спектра обусловлена дефектами, поскольку при понижении температуры ее интенсивность возрастает (при 4,2° К эта линия расщепляется на три компоненты с.т.с. от ядра азота) (8).

Угловая зависимость расстояния между линиями в дублете хорошо описывается выражением

$$\Delta H = \frac{D_z}{2} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1), \quad D_z = 6\mu_B / r_{\text{эфф}}^3,$$

где  $r_{\text{эфф}}$  — эффективное расстояние между взаимодействующими магнитными диполями,  $\theta$  — угол между линией, соединяющей диполи, и направлением магнитного поля. Экспериментально установлено, что при  $\theta = 0$ , соответствующем направлению, соединяющему центры NO-фрагментов,  $\Delta H = D_z = 780$  э, что приводит к  $r_{\text{эфф}} = 4,10$  Å. Простые оценки показывают,

что это соответствует плотности неспаренного электрона на азоте  $\rho_N=0,52$  и на кислороде  $\rho_O=0,48$ .

Оценки обменного интеграла между фрагментами NO по методу Гайтлера — Лондона с использованием слэйтеровских орбиталей показывают, что  $I_{обм}$  должно быть меньше  $0,3^\circ \text{ К}$ , что противоречит эксперименту <sup>(2)</sup>.

В асимптотическом приближении, учитывающем корреляцию электронов, радиальная часть волновой функции электронов на больших расстояниях имеет вид:

$$\varphi(r) = Cr^{-1+1/\alpha} \exp(-\alpha r); \quad \alpha = (2P)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $P$  — потенциал ионизации в атомных единицах,  $C$  — константа сшивки выражения (1) с хартри-фоковской или слэйтеровской орбиталью электрона на границах атома или молекулы. Для иминноксильных радикалов измеренное значение  $P=6,8$  эв <sup>(3)</sup>. Очевидно, что такой довольно низкий потенциал ионизации относится к неспаренному электрону, слабо связанному в молекуле <sup>(9)</sup>. Это значение  $P$  приводит к  $\alpha=0,707$ , что соответствует гораздо более медленному спадаю асимптотической функции с расстоянием, чем для слэйтеровских функций азота и кислорода.

Для расчета обменного взаимодействия между соседними NO-фрагментами необходимо знать точный вид одноэлектронной молекулярной орбитали неспаренного электрона. Согласно теоретическим расчетам <sup>(9)</sup>, неспаренный электрон должен занимать антисвязывающую орбиталь вида  $\psi = c_1 2P_{zN} - c_2 2P_{zO}$ , соответствующую суперпозиции двух валентных структур  $>\text{N}^+ - \text{O}^-$  и  $>\text{N} - \text{O}$ . Однако теоретические значения коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , полученные разными авторами, значительно различаются <sup>(10)</sup>. Мы примем, что в достаточном для асимптотической оценки обмена приближении, в согласии с данными э.п.р. для исследованного бирадикала,  $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2(1-S)}$ , где  $S = \langle 2P_{zN} | 2P_{zO} \rangle$  — интеграл неортогональности. Одноцентровое разложение данной молекулярной орбитали имеет вид:

$$\psi = f_1(R) Y_{10}(\theta, \varphi) + f_2(R) \frac{1}{\sqrt{2}} [-Y_{21}(\theta, \varphi) + Y_{2-1}(\theta, \varphi)],$$

где  $R, \theta, \varphi$  — сферические координаты в центре фрагмента NO,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — сферические функции. Для антисимметричной молекулярной орбитали основным в одноцентровом разложении оказывается второй член, т. е.  $f_2(R) \gg f_1(R)$ . Сшивка асимптотической функции (1) с  $f_2(R)$  для

$$2P_{zN} = 7,60 r_N e^{-2,12 r_N} Y_{10}(\theta_N, \varphi_N),$$

$$2P_{zO} = 9,06 r_O e^{-2,28 r_O} Y_{10}(\theta_O, \varphi_O), \quad S = 0,14;$$

в области  $R$  2,20–2,50 а.е., соответствующей границе «молекулы» NO, дает значения коэффициента  $C$  в пределах 2,6–3,5.

Переходя к системе координат, в которой ось  $Z'$  совпадает с направлением, соединяющим центры ближайших NO-фрагментов, легко получить:

$$\psi = f_2(R) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -(Y_{22} + Y_{2-2}) \frac{\sin 2\theta_0}{2} + (Y_{21} - Y_{2-1}) \cos 2\theta_0 + \sqrt{\frac{3}{2}} \sin 2\theta_0 Y_{20} \right],$$

где  $\theta_0$  — угол между осью  $Z'$  и NO-связью.

Расчет обменного взаимодействия для полученной орбитали с учетом главного антиферромагнитного вклада вида  $\langle 00|00 \rangle$ , ферромагнитных и антиферромагнитных поправок вида  $\langle 10|10 \rangle$ ,  $\langle 10|01 \rangle$  и  $\langle 1-1|00 \rangle$  и  $\langle 11|11 \rangle$ ,  $\langle 1-1|-11 \rangle$ , рассчитанных в работах <sup>(5, 6)</sup>, для  $R=8$  а.е. и  $\theta_0=60^\circ$ , полученных из структурных данных, дает величину обмена антиферромагнитного знака  $I_{обм}=52-16^\circ$  для константы сшивки  $C=2,6-3,5$ .

Таким образом, асимптотическое приближение дает правильное объяснение знака и величины обмена, полученного экспериментально в исследованном бирадикале ( $I_{\text{обм}} = -33,5^\circ \text{K}$ ) и, по-видимому, может быть с успехом использовано для оценок обмена и его ориентационной зависимости в иминоксильных радикалах сходного строения.

В заключение благодарим Г. В. Ионову за полезные обсуждения и А. Б. Шапиро за предоставление кристаллов бирадикала.

Отделение Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
9 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970; В. Б. Стрюков, Стабильные радикалы в химической физике, М., 1971. <sup>2</sup> Д. Н. Федутин, В. Б. Стрюков, ЖСХ, т. 11, 854 (1970). <sup>3</sup> V. B. Strukov, S. Ja. Umanskii, A. V. Zvarikina, Chem. Phys. Lett., v. 18, 240 (1973). <sup>4</sup> C. Herring, Magnetism, v. 2B, N. Y., 1966, p. 2. <sup>5</sup> S. Ja. Umanskii, A. I. Voronin, Theoret. chim. acta, v. 12, 166 (1968). <sup>6</sup> А. И. Резников, С. Я. Уманский, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 585 (1971). <sup>7</sup> А. Б. Шапиро, М. Г. Гольдфельд, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, № 4. <sup>8</sup> А. В. Зварыкина, В. Б. Стрюков и др., Письма ЖЭТФ, т. 19, 3 (1974). <sup>9</sup> O. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, 47, 1187, 1472 (1969). <sup>10</sup> Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле, Усп. хим. т. 40, 417 (1971).