

Тема работы:

Квантовохимические расчеты электронной структуры, магнитных, электрохимических и спектральных свойств комплексов переходных и редкоземельных металлов с диамагнитными и парамагнитными органическими лигандами.

Состав коллектива:

Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, gritsan@kinetics.nsc.ru

Дмитриев Алексей Анатольевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, dmitralexey@gmail.com

Финансовая поддержка:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 24-73-00182) и Министерства науки и высшего образования (проект FWGF-2021-0002).

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

Квантовохимические расчеты методами теории функционала плотности (DFT) с различными функционалами, а также высокоуровневые многоконфигурационные расчеты (CASSCF и NEVPT2) электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств новых высокоспиновых органических тетрарадикалов на основе оксовердазильного ядра и нитронил-нитроксильных радикалов со значительным внутримолекулярным обменным взаимодействием и комплексов марганца с редокс-активными неинноцентными диоксоленовыми лигандами. Была установлена и объяснена электронная структура и магнитные и спектроскопические свойства соединений на основе нитронил-нитроксильных радикалов, определены магнитные мотивы и выполнено моделирование магнитных зависимостей на основании результатов квантовохимических расчетов. Для комплексов марганца с редокс-активными неинноцентными диоксоленовыми лигандами была установлена электронная структура, объяснены особенности их

валентных состояний и определены магнитные характеристики. Расчетные данные сопоставлены с имеющимися экспериментальными результатами.

Современное состояние проблемы:

Одной из важнейших задач современной химии и науки о материалах является дизайн, синтез и исследование свойств новых функциональных материалов. Научные области, связанные с молекулярными магнитными и проводящими материалами, а также металлоорганическими соединениями, применяемыми в катализе, активно развиваются в настоящее время. Поиск перспективных строительных блоков для создания новых молекулярных материалов с уникальными свойствами остается актуальной задачей. Большую роль в решении этой задачи в настоящее время играет квантовая химия. Квантовохимические расчеты позволяют проводить детальный анализ свойств новых материалов на микроуровне, а также могут быть использованы для предсказания свойств еще не полученных соединений. К настоящему времени удается достаточно точно рассчитывать электронную структуру и различные физико-химические свойства молекулярных систем размером до ~100 атомов. Но расчет параметров органических и металлоорганических соединений, в состав которых входят переходные металлы и лантаниды, остаётся нетривиальной задачей. Эффективным способом улучшения магнитных характеристик новых соединений является синтез полирадикальных систем с устойчивым магнитным мотивом за счет сильного обменного взаимодействия, ди-, три- и тетрарадикалов с существенным внутримолекулярным обменным взаимодействием, а также металлоорганических соединений, позволяющих получать состояния с высоким спином за счет металлических центров. Методы квантовой химии в применении к подобным системам позволяют детально определять электронную структуру и свойства таких систем, что предоставляет возможности для интерпретации экспериментальных данных.

Современное состояние квантовой химии позволяет получить детальную количественную информацию о свойствах материалов и происходящих в них процессах, которую трудно извлечь экспериментальными методами.

Описание работы:

Для выполнения работы были использованы квантовохимические пакеты ORCA 5.0.4 и 6.1.0. Расчеты электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств новых высокоспиновых органических тетрарадикалов на основе оксовердазильного ядра и нитронил-нитроксильных радикалов (Рис. 1):

- 1) Расчет электронной структуры и распределения спиновой плотности для радикалов и их прекурсоров методом UB3LYP/def2-TZVP. Расчет энергий электронных переходов и сил осциллятора в UV-Vis спектрах с

использованием время-зависимого (TD-)B3LYP/def2-TZVP метода с ЕСР для I. Расчеты проводились для геометрии основного высокоспинового квинтетного состояния тетрарадикала, оптимизированной методом B97-D3/def2-TZVP (ЕСР для I) в ацетонитриле с использованием модели растворителя СРСМ.

- 2) Расчеты параметров обменных взаимодействий, J , между радикальными частями тетрарадикала был выполнен для нескольких модельных геометрий бирадикалов, где две другие части заменялись на диамагнитные аналоги. Параметры внутримолекулярных обменных взаимодействий рассчитывались с использованием *ab initio* SA-CASSCF(10,10)/NEVPT2 метода. Эти же, а также межмолекулярные, параметры дополнительно рассчитывались на уровне метода нарушенной симметрии BS-UB3LYP/def2-TZVP с применением формулы Ямагучи. Кроме того, энергии низколежащих состояний тетрарадикала были как рассчитаны на уровне SA-CASSCF(12,12)/NEVPT2/def2-TZVP, так и оценены с использованием программы PH1 и ранее определенных параметров J . Расчет параметров расщепления в нулевом поле (ZFS), D и E , для основного квинтетного состояния был выполнен на уровне RO-BP86/def2-TZVP. Все расчеты параметров выполнялись для РСА геометрии.
- 3) Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием рассчитанных параметров обменных взаимодействий в программе PH1.

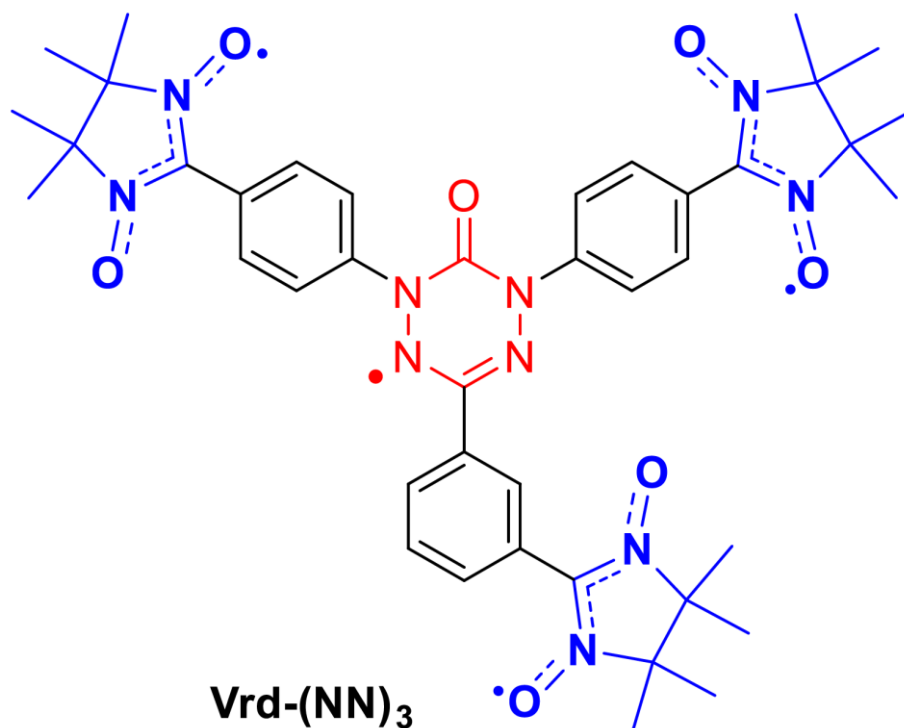


Рис. 1 Высокоспиновый органический тетрарадикал на основе оксовердазильного ядра и нитронил-нитроксильных радикалов.

Расчеты электронной структуры и магнитных свойств трёх комплексов марганца с редокс-активными неинноцентными диоксоленовыми лигандами (Рис. 2):

- 1) Энергии и волновые функции нижних состояний комплексов были рассчитаны на уровне CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP, а также с применением нескольких DFT функционалов с различным вкладом обмена Хартри-Фока (ХФ): BP86 (0%), TPSSh (10%), B3LYP (20%), TPSS0 (25%), revPBE38 (37.5%) и BHandHLYP (50%). В случае *ab initio* расчетов активное пространство подбиралось отдельно для каждого комплекса, обязательно включая 3d-орбитали Mn и НОМО-1, НОМО и LUMO лигандов. Анализ распределения спиновой плотности осуществлялся с применением протокола Малликена. Для зарядового распределения использовался подход с расчетом натуральных зарядов (NPA), реализованный в программе NBO 7.0.
- 2) Расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) SA-CASSCF/NEVPT2/QDPT/def2-TZVP для всех комплексов. Количество состояний различных мультиплетностей подбиралось с целью наилучшего воспроизведения экспериментальной температурной зависимости магнитной восприимчивости. Тензор ZFS и g-тензор рассчитывались с использованием подхода эффективного спин-Гамильтониана и подходов, реализованных в программе SINGLE-ANISO.

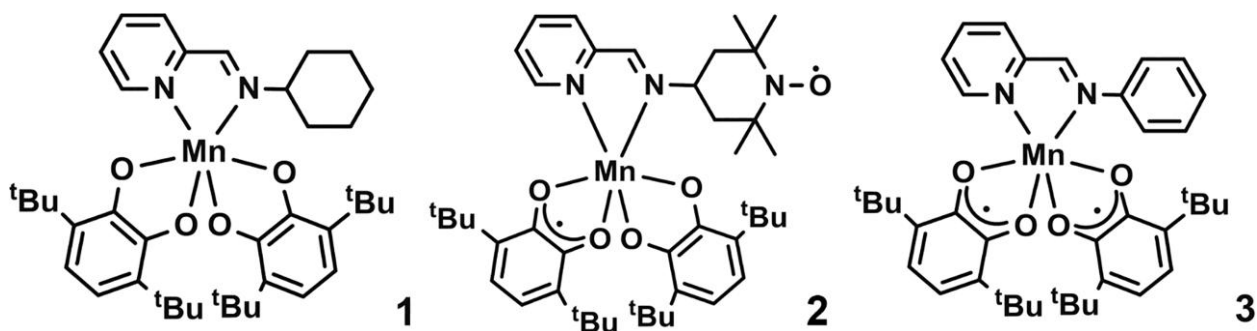


Рис. 2 Структуры Льюиса комплексов марганца с редокс-активными неинноцентными диоксоленовыми лигандами.

Результаты:

Для тетрадикала (Рис. 1) было подтверждено основное кватерное состояние, отделенное на $\sim 11 \text{ см}^{-1}$ от первого возбужденного триплетного состояния. Параметры внутримолекулярного обменного взаимодействия, рассчитанные на уровне SA-CASSCF(10,10)/NEVPT2, имеют умеренные значения ($9\text{-}18 \text{ см}^{-1}$), соответствующие ферромагнитному (ФМ) типу взаимодействия между вердазильным центром и NN-радикалами. Расчеты

методом BS-DFT существенно переоценивают их значения (56-116 см^{-1}). Внутримолекулярное обменное взаимодействие между NN-радикалами, а также межмолекулярное взаимодействие, оказались очень слабыми (наибольшее значение по модулю около 0.3 см^{-1}). Используя полученные параметры, удалось выполнить аппроксимацию температурной зависимости магнитной восприимчивости двумя способами (Рис. 3). Оба варианта аппроксимации были проведены с модельным Гамильтонианом, в котором присутствуют три параметра обменного взаимодействия между вердазильным центром и NN-частями (J_1, J_2, J_3), параметр среднего поля (zJ') и изотропная часть g-тензора. Красная кривая на рис. 3 соответствует следующим значениям: $J_1 = J_3 = 11.0 \pm 0.2$, $J_2 = 28.0 \pm 1.5$, $zJ' = 0.060 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}$, $g = 2.128 \pm 0.003$. Черная кривая соответствует аппроксимации с фиксированным значением $g = 2.04$ и следующими параметрами: $J_1 = J_3 = 15.1 \pm 0.3$, $J_2 = 93.0 \pm 6.0$, $zJ' = 0.079 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}$. В последнем случае наблюдается преобладание одного канала обменного ФМ взаимодействия (J_2).

Расчитанные спектры электронного поглощения для тетрарадикала и его прекурсора (Vrd-I₃) приведены на рис. 4. Спектр прекурсора (черная кривая) характеризуется длинноволновыми полосами поглощения в видимой области с двумя максимумами, 542 и 563 нм, плечом на ~420 нм, полосой в близком УФ (334 нм) и интенсивной УФ полосой (232 нм). Спектр тетрарадикала (красная кривая) также содержит три полосы поглощения с максимумами на 574, 366 и 265 нм. Расчеты методом TD-UB3LYP/def2-TZVP (черные и красные полосы) показали хорошее совпадение с экспериментом в видимой и ближней-УФ части спектра. Согласно расчетам, длинноволновая часть спектра прекурсора соответствует переходом в первый возбужденный дублет с переносом β -электрона с HOMO на SOMO; наиболее интенсивная полоса в ближнем УФ в основном соответствует переносу α -электрона с SOMO на LUMO+1. Для тетрарадикала длинноволновой переход близок по природе к случаю прекурсора, а другие полосы имеют более сложную природу с комбинацией вкладов от различных переносов α - и β -электронов.

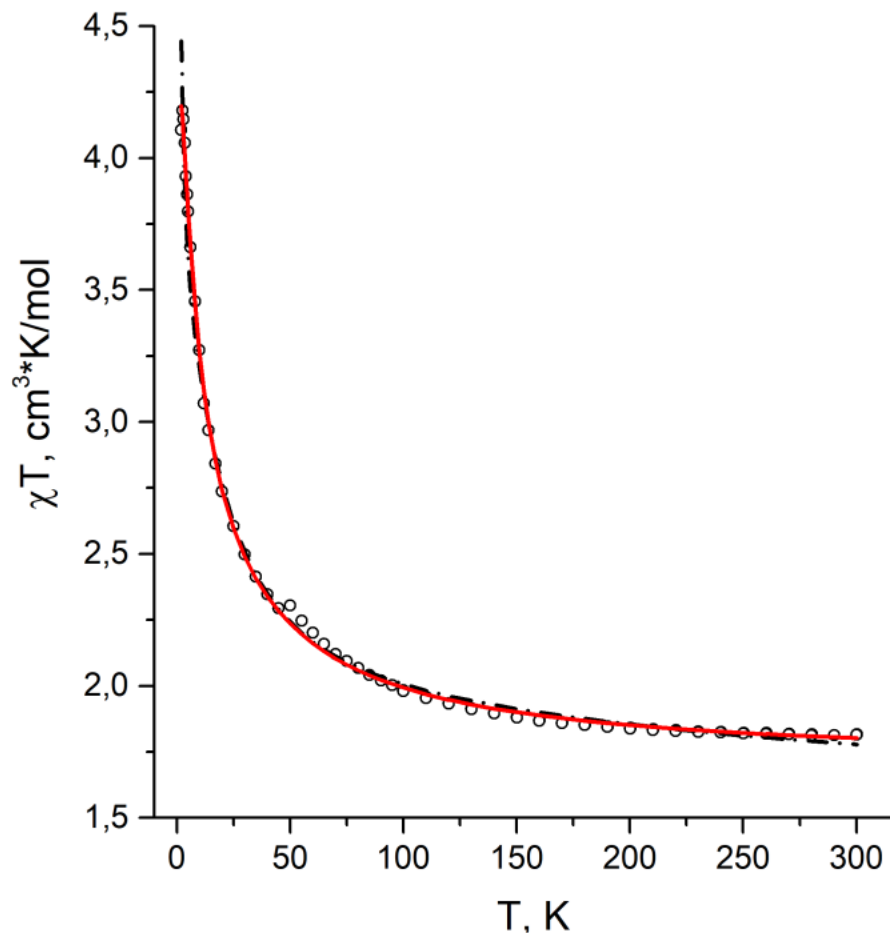


Рис. 3 Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости (круги) для тетрарадикала, зарегистрированное в постоянном магнитном поле 0.5 Т. Красная сплошная кривая представляет наилучшую аппроксимацию с использованием двух параметров J , одного параметра межмолекулярного среднего поля zJ' и изотропной части g -тензора. Черная пунктирная кривая соответствует наилучшей аппроксимации в рамках той же модели, но с фиксированным значением $g = 2.04$.

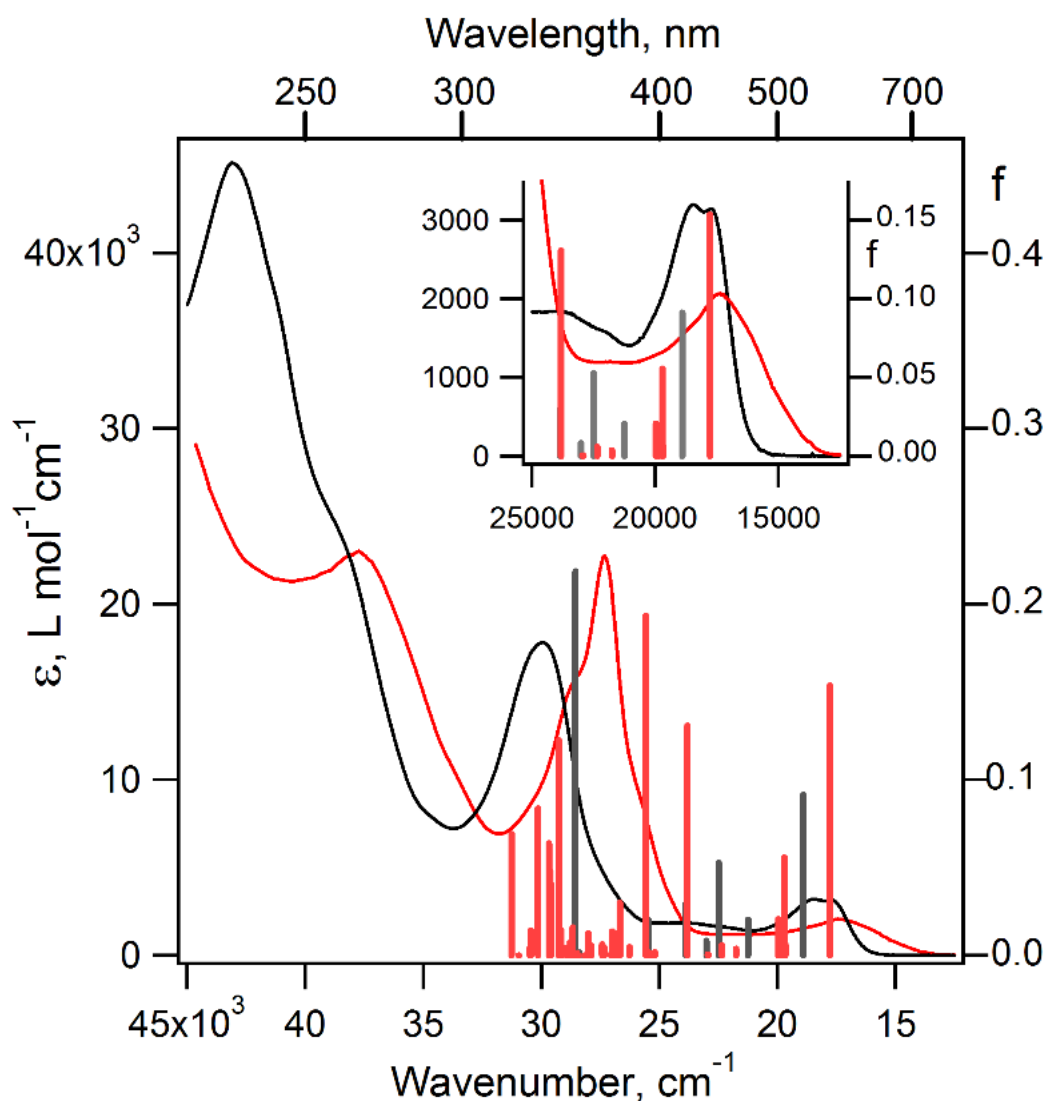


Рис. 4. Электронные спектры поглощения прекурсора Vrd-I₃ (черная кривая) и тетрарадикала Vrd-(NN)₃ (красная кривая) в CH₃CN при комнатной температуре, а также рассчитанные положения и силы осцилляторов (*f*, правая ось) электронных переходов, изображенные черными полосами для Vrd-I₃ и красными полосами для Vrd-(NN)₃, рассчитанные на уровне TD-UB3LYP/def2-TZVP.

Для комплекса марганца (**1**, Рис.2) предсказано кватерное основное состояние с близким по энергии секстетным возбужденным. Волновая функция имеет выраженный многоконфигурационный характер (три доминирующие конфигурации) (Рис. 5), указывающий на сосуществование валентных форм: доминирующей смешанной SQ-Mn^{III}-Cat ↔ Cat-Mn^{III}-SQ и локализованных Mn^{IV}-Cat₂ / Mn^{II}-SQ₂. SS-CASSCF и DFT оптимизируют электронную структуру к форме SQ-Mn^{III}-Cat. Учет динамической корреляции (NEVPT2) приводит к большему значению параметра *D* и ухудшает согласие χ T с экспериментом (Рис. 6). DFT верно предсказывает основное состояние, но большинство функционалов искажают порядок

возбужденных мультиплетов из-за одноконfigurационного приближения. Наилучшее согласие с *ab initio* дает revPBE38 (37.5% обмена ХФ).

Комплекс **2** имеет триплетное основное состояние с многоконfigurационной волновой функцией, соответствующей валентности SQ–MnIII–Cat. Наличие NO-лиганда приводит к слабому антиферромагнитному обмену ($\sim -0.1 \text{ см}^{-1}$) между фрагментами Mn(Diox)₂ и NO, что обуславливает почти вырожденное первое возбужденное квинтетное состояние. Учет динамической корреляции улучшает воспроизведение χT . DFT функционалы (BP86, TPSSh, TPSS0, revPBE38) корректно описывают высокоспиновые состояния, но гибридные функционалы неверно предсказывают порядок синглетного и нонетного состояний, подтверждая ограниченность DFT для низкоспиновых многоконfigurационных систем.

Комплекс **3** имеет тригонально-призматическую геометрию и кватерное основное состояние с сильным многоконfigurационным характером. Доминирует локализованная валентная форма Mn^{II}–SQ₂ с примесью делокализованных форм. Расчеты на рентгеноструктурной геометрии недооценивают обменное взаимодействие Mn–диоксолен. Модельная геометрия с укороченными связями Mn–O увеличивает обмен вдвое (с -100 до -180 см^{-1}), что обеспечивает согласие с экспериментальной χT , указывая на возможные изменения геометрии в ходе магнитных измерений. DFT корреляция с *ab initio* для **3** лучше: BP86, TPSSh, B3LYP, TPSS0 верно предсказывают порядок состояний, revPBE38 точен для октетного/дублетного, но завышает секстетное. Требуется осторожность при сравнении из-за систематического занижения NEVPT2 энергий возбужденных состояний для этого комплекса.

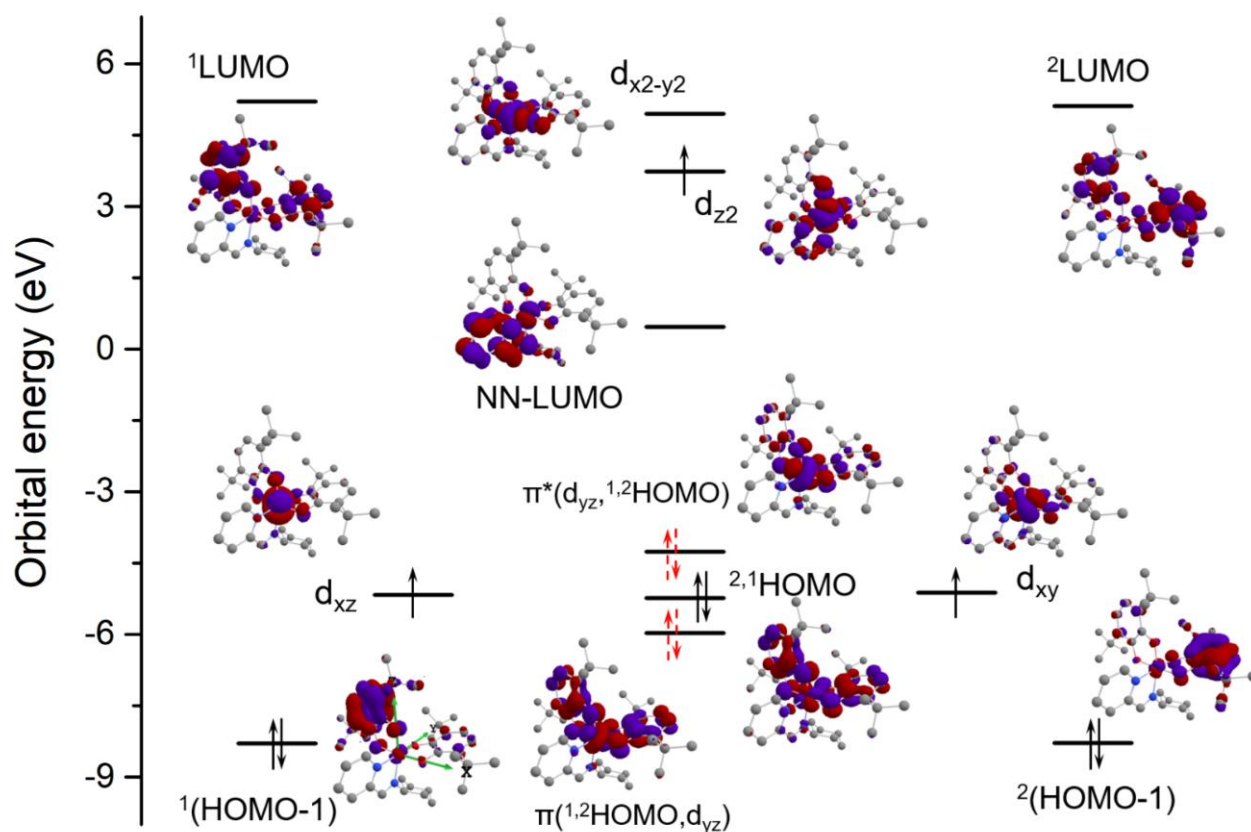


Рис. 5 Активные пространственные орбитали и их энергии в расчетах SA-CASSCF(11,12) с 2 октетными, 12 секстетными, 18 квартетными и 8 дублетными состояниями комплекса **1**. Красные стрелки соответствуют схеме заселенности π - и π^* -орбиталей в различных электронных конфигурациях: два электрона на одной из них и ноль на другой, или каждая из них заселена одним электроном.

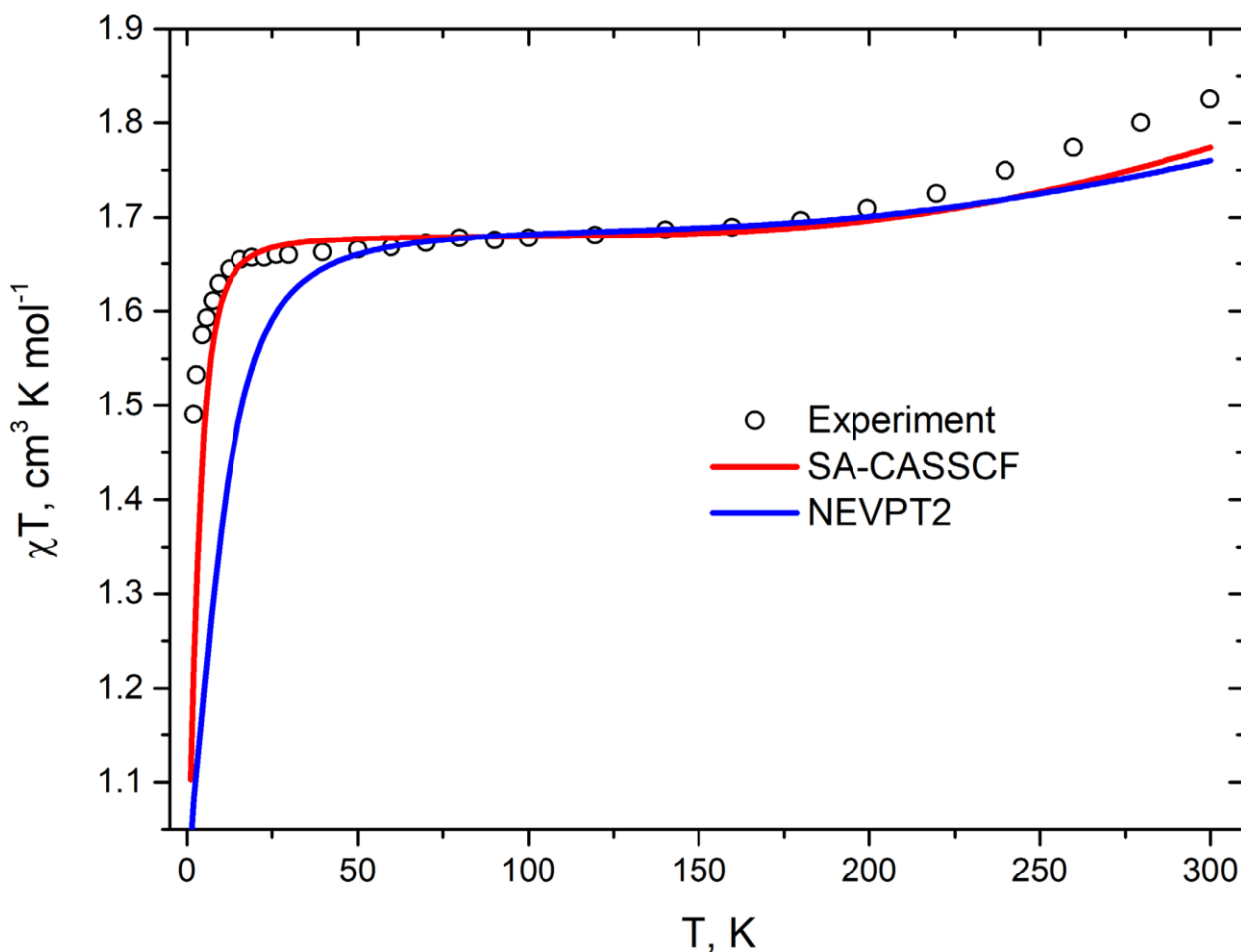


Рис. 6 Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **1**: Эксперимент (черные кружки), расчеты SA-CASSCF(11,12) (красная линия) и SA-CASSCF(11,12)/NEVPT2 (синяя линия) с 2 октетными, 12 секстетными, 18 квартетными и 8 дублетными состояниями.

Список публикаций:

1. I.A. Zayakin, P.V. Petunin, P.S. Postnikov, A.A. Dmitriev, N.P. Gritsan, P. Dorovatovskii, A. Korlyukov, M.V. Fedin, A.S. Bogomyakov, A.Ya. Akyeva, R.A. Novikov, P.G. Shangin, M.A. Syroeshkin, J.V. Burykina, E.V. Tretyakov, Toward New Horizons in Verdazyl-Nitroxide High-Spin Systems: Thermally Robust Tetraradical with Quintet Ground State, *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146, 19, 13666-13675. DOI: 10.1021/jacs.4c04391 (Q1, IF: 15.6).
2. A.A. Dmitriev, Ab Initio and DFT Study of the Electronic Structure and Magnetic Properties of Manganese Complexes With Two Non-Innocent Dioxolene Ligands, *Int. J. Quant. Chem.*, 2026, 126, 10, e70204. DOI: 10.1002/qua.70204 (Q2, IF: 2.0).