

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 механизмов реакций ИХКиГ СО РАН, в.н.с. ЛСиФСМС НГУ, gritsan@kinetics.nsc.ru

Дмитриев Алексей Анатольевич, аспирант НГУ, м.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКиГ СО РАН, инж. ЛСиФСМС НГУ, dmitralexey@gmail.com

Работа поддержана грантом РФФ:

№ 16-13-10155, Высокоточные квантовые расчеты и компьютерное моделирование свойств молекулярных магнитных и энергетических материалов, руководитель: Грицан Н.П., 05.2016 – 12.2018.

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

Квантовохимические расчеты электронной структуры, термодинамических и спектральных свойств комплекса $[(dpp\text{-}bian)Re(CO)_3Br]$ и его восстановленных интермедиатов, используя высокоуровневые *ab initio* (SOC-CASSCF/NEVPT2) и DFT расчеты.

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 систем, в которых важную роль играют релятивистские эффекты, остаётся нетривиальной задачей. К таким системам относятся комплексы тяжелых переходных и редкоземельных металлов. Металлы такого типа широко применяются для создания комплексов с редокс-активными лигандами, которые обладают уникальными электронными, магнитными, химическими и каталитическими свойствами. Редокс-активными лигандами называются те лиганды, которые могут быть легко окислены или восстановлены и служат резервуаром для электронов. В последнее время особый интерес вызывают комплексы 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтина (dpp-bian). Главной особенностью этих комплексов является способность к восстановлению в состояние стабильного анион-радикала, что может приводить к уникальному случаю валентного изомеризма. К настоящему времени комплексы dpp-bian с переходными металлами 7-10 групп мало изучены несмотря на то, что они могут быть эффективными катализаторами фото- и электрохимического синтеза с участием малых молекул (например, CO и CO₂). Методы квантовой химии в применении к подобным системам позволяют детально исследовать процессы активации и дальнейших превращений, определять электронную структуру и свойства интермедиатов и т.п., что предоставляет возможности для установления механизмов процессов и интерпретации экспериментальных данных.

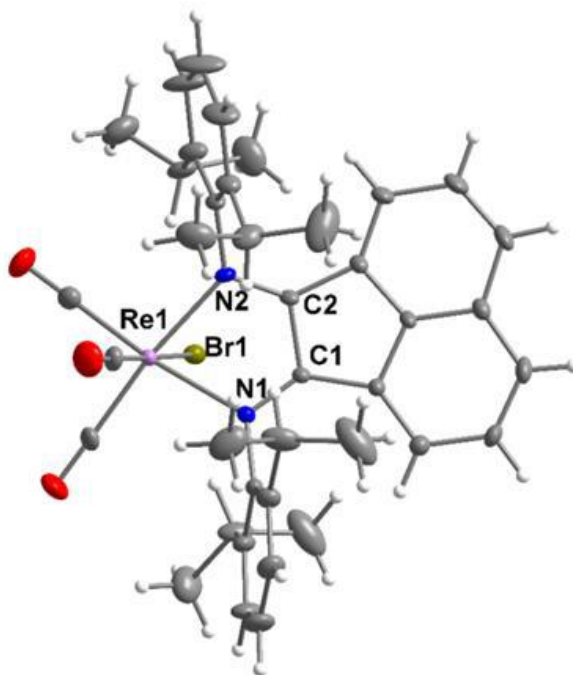
Современное состояние квантовой химии позволяет получить детальную количественную информацию о свойствах материалов и процессов, которые в них происходят, которую трудно извлечь экспериментальными методами.

Описание работы:

Для выполнения работы были использованы квантовохимические пакеты ORCA 3.0.3 и 4.0.1. Расчеты выполнялись в несколько этапов:

- 1) Оптимизация геометрии комплекса [(dpp-bian)Re(CO)₃Br] (**1**) (рис. 1) и его восстановленных интермедиатов [(dpp-bian)Re(CO)₃Br]⁻ (**1^{•-}**), [(dpp-bian)Re(CO)₃] (**2^{•-}**), [(dpp-bian)Re(CO)₃DMF] (**2a^{•-}**), [(dpp-bian)Re(CO)₃]⁻ (**2⁻**), [(dpp-bian)Re(CO)₃]²⁻ (**2²⁻**) и [(dpp-bian)Re(CO)₃DMF]²⁻ (**2a²⁻**) методом BP86 с базисным набором def2-SVP и ECP для Re.

- 2) Расчет электронной структуры редокс-активного лиганда dpp-bian (рис. 1), комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ (1) методом DKH2-VHandHLYP/def2-TZVP.
- 3) Расчет электронной структуры 1^\bullet и 2^\bullet . Расчет констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с использованием релятивистских приближений DKH2 и ZORA, проверка различных функционалов (BP86, B3LYP, B3PW91, PBE0, PBEh1PBE, VHandHLYP, TPSSSTPSS и TPSSh) и базисных наборов для Re (ANO-RCC, SARC-DKH и WTBS), релятивистский вариант def2-TZVP для всех остальных атомов. Расчет термодинамики реакции выброса аниона Br^- из (1^\bullet) и модельного лиганда $[(\text{m-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ в растворителе DMF. Расчет термодинамики образования димеров (2^\bullet)-(2^\bullet) и $[(\text{m-bian})\text{Re}(\text{CO})_3]_2$ в растворителе DMF. Расчет термодинамики координирования (2^\bullet) молекулой растворителя с образованием $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{DMF}]$ ($2\mathbf{a}^\bullet$). Все термодинамические расчеты проводились методом B97-D3/def2-TZVP.
- 4) Расчет электронной структуры $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ (2^-) в синглетном и триплетном состояниях методом DKH2-DHandHLYP/def2-TZVP.
- 5) Расчет электронной структуры $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3]^{2-}$ ($2^{2-\bullet}$) методом DKH2-VHandHLYP/def2-TZVP, констант СТВ на Re и N методом DKH2-VHandHLYP/def2-TZVP с WTBS для Re. Оптимизация структуры $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{DMF}]^{2-}$ ($2\mathbf{a}^{2-\bullet}$), возникающей при координации ($2^{2-\bullet}$) молекулой DMF.



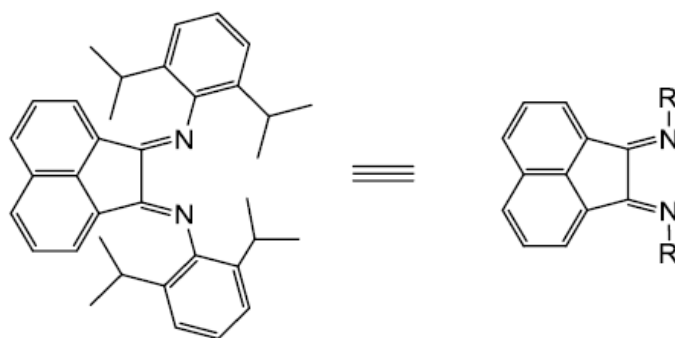


Рис. 1 Сверху: PCA структура $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$; Снизу: схематическое изображение структуры dpp-bian (слева), если $\text{R}=\text{CH}_3$ (справа), то m-bian.

Результаты:

Были выполнены расчеты электронных структур и оптимальных геометрий комплекса **(1)** и лиганда dpp-bian, всех интермедиатов, образующихся в процессе электрохимического восстановления в газовой фазе и растворителе DMF. При расчетах констант СТВ на Re наиболее достоверные результаты были получены при использовании WTBS базисного набора; так же функционал BHandHLYP дает значения констант СТВ на Re, N и Br наиболее близкие к извлеченным из экспериментальных спектров ЭПР. Наилучшее совпадение с экспериментом оказалось для одновосстановленного комплекса (**1^{•-}**), в случае трижды восстановленного комплекса (**2^{2-•}**) получилось примерно двукратное отличие от экспериментальных значений констант СТВ.

Была посчитана термодинамика реакции выброса Br^- из (**1^{•-}**), она оказалась термодинамически затрудненной ($\Delta G = -2.8$ ккал/моль). Для модельного комплекса с m-bian лигандом выброс аниона брома более выгоден ($\Delta G = -31.6$ ккал/моль). Димеризация (**2[•]**) не происходит из-за стерических затруднений, а димеризация $[(\text{m-bian})\text{Re}(\text{CO})_3]$ термодинамически выгодна ($\Delta G = -23.7$ ккал/моль). Присоединение молекулы DMF с образованием (**2a[•]**) оказалось невыгодным; в интермедиате (**2a^{2-•}**) молекула DMF удерживается во второй координационной сфере.

Расчеты показали, что распределение зарядовой и спиновой плотности подтверждает предположение о расположении всех электронов, поглощенных в процессе восстановления, на лиганде dpp-bian, заряд на Re сохраняется во всех процессах и равен ~ 1 .

В итоге была предложена полная схема процесса электрохимического восстановления комплекса **(1)** (рис. 2).

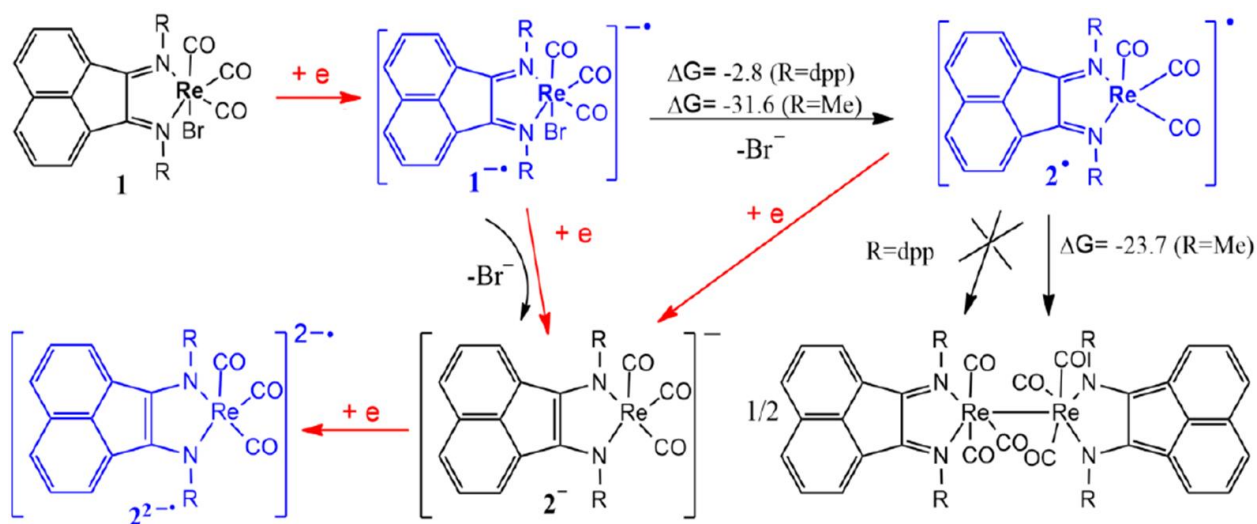


Рис. 2 Механизм многоступенчатого процесса электрохимического восстановления комплекса $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]^0$ в DMF.

Использование расчетных мощностей кластера позволило заметно ускорить выполнение некоторых этапов всего проекта, таких как оптимизация и расчет колебательных частот интермедиатов, констант СТВ, которые оказались затратными по времени и ресурсам.

По результатам работы была опубликована статья в *Electrochimica Acta* (IF = 4.803):

P.A. Abramov, A.A. Dmitriev, K.V. Kholin, N.P. Gritsan, M.K. Kadirov, A.L. Gushchin, M.N. Sokolov, Mechanistic study of the $[(\text{dpp-bian})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$ electrochemical reduction using in situ EPR spectroscopy and computational chemistry, 270 (2018) 526-534.