

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., н.с. лаборатории квантовой химии и компьютерного моделирования ИХКГ СО РАН, dmitralexy@gmail.com

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 нитронил-нитроксильных радикалов, замещенных бензимидазолом с различной степенью фторирования, нитранил-нитроксил замещенного бензотриазинильного тетрадикала и гетерометаллических комплексов на основе хрома и линтанидов (иттербий, или самарий) с уникальным структурным практически линейным гетерокумуленовым Cr=P=Cr фрагментом. 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 гетерометаллических комплексов $[Cr^*_2 Ln(\mu\text{-}^{18}O)_2\{Cr_2(\mu\text{-}P)Cr_2(CO)_2\}]$ (Ln = Yb, Sm) установлено слабое влияние катионов лантанидов на аномальный химический сдвиг ^{31}P за счет псевдо-контактного взаимодействия, а на основании DFT расчетов химического сдвига ^{31}P для этих комплексов, их диамагнитного аналога и ряда других соединений с имеющейся M-P (M = Cr, Fe) связью было показано, что серьезный сдвиг вниз по полю химического сдвига связан с анизотропным эффектом двойной связи Cr=P. 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 5.0.1 и 5.0.3, OpenMOLCAS. Расчеты электронной структуры и магнитных свойств нитронил-нитроксильных радикалов, замещенных бензимидазолом с разными типами фторирования, (Рис. 1):

- 1) Расчет электронной структуры радикалов методом UB3LYP/def2-TZVP; расчет параметров обменных взаимодействий между радикалами в магнитном мотиве методом нарушенной симметрии BS-UB3LYP/def2-TZVP.
- 2) Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием рассчитанных параметров обменных взаимодействий в приближении ферромагнитно-связанной (ФМ) цепочки с замыканием в кольцо с различным количеством членов.

- 3) Моделирование полевой зависимости намагниченности с использованием функции Бриллюэна для подтверждения преобладающего внутрицепочечного ФМ взаимодействия и межцепочечного АФМ взаимодействия.

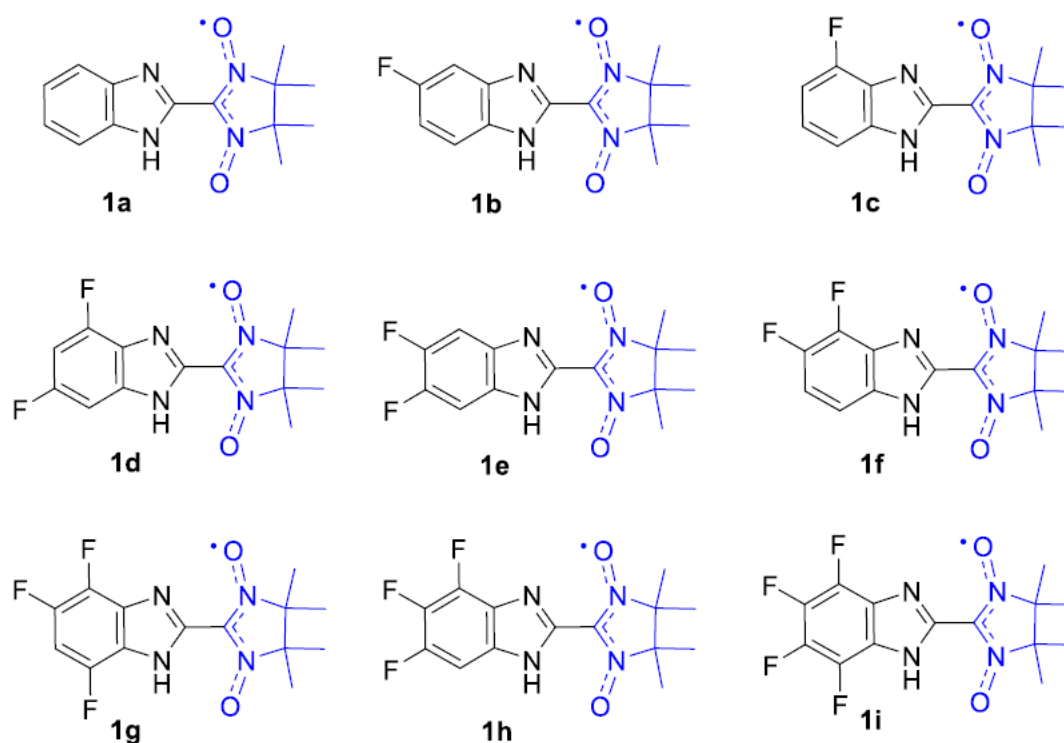


Рис. 1 Нитронил-нитроксильные радикалы, замещенные бензимидазолом с разными типами фторирования.

Расчеты электронной структуры и магнитных свойств нитронил-нитроксил замещенного бензотриазинильного тетрарадикала, полученного из радикала Блаттера (Рис. 2):

- 1) Распределение спиновой плотности и атомные спиновые населенности были рассчитаны для высокоспинового квинтетного состояния методом UB3LYP/def2-TZVP.
- 2) Параметры внутримолекулярных обменных взаимодействий между радикальными фрагментами рассчитывались для модельных дирадикалов, полученных из структуры тетрарадикала добавлением двух атомов водорода к двум другим радикальным центрам, методами BS-UB3LYP/def2-TZVP и SA-CASSCF(10,10)/NEVPT2/def2-TZVP.
- 3) Электронная структура тетрарадикала рассчитывалась методом SA-CASSCF(12,12)/NEVPT2/def2-TZVP с учетом нижних мультиплетов, получающихся в результате обменного взаимодействия радикальных фрагментов.

- 4) Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости выполнялось впоследствии с использованием рассчитанных обменных параметров.

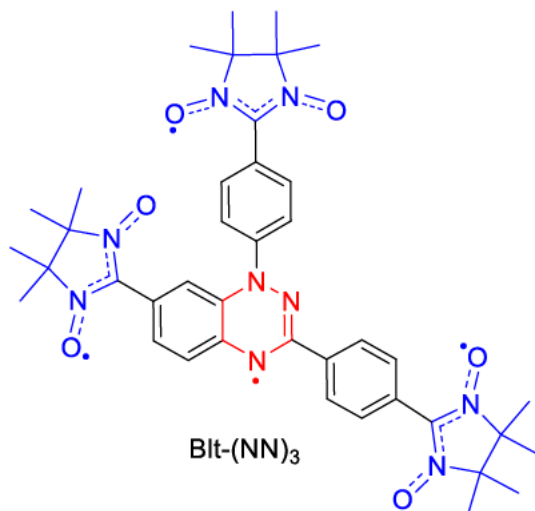


Рис. 2 Структура нитронил-нитроксил замещенного бензотриазинильного тетрарадикала.

Расчеты электронной структуры и спектроскопических свойств гетерометаллических комплексов $[\text{Cr}^{*2} \text{Ln}(\mu\text{-}^{18}\text{O}\text{CO})_2\{\text{Cr}_2(\mu\text{-P})\text{Cr}_2(\text{CO})_2\}]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) (Рис. 3):

- 1) Расчет химического сдвига ^{31}P для диамагнитного аналога комплекса иттербия, используя его структуру с заменой Yb на Y, с использованием DFT функционала PBE0, базиса IGLO-III для фосфора и def2-TZVP (ECP для Y) для остальных атомов. Расчет того же хим.сдвига для шести диамагнитных соединений, содержащих связи M-P ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$). Расчеты были выполнены как для PCA, так и для оптимизированной геометрии, рассматривалась газовая фаза и растворители (THF, C_6H_6 , CH_3CN).
- 2) Чтобы учесть псевдо-контактный вклад в химический сдвиг, возникающий из-за катионов лантанидов, был рассчитан бесследный тензор магнитной восприимчивости для модельных катионных комплексов $[\text{Cr}^{*2}\text{Ln}(\text{CO})_2]^+$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) на основе SA-CASSCF(7,n)/SO-RASSI расчетов с применением модуля SINGLE-ANISO (n соответствует числу электронов на 4f-орбиталях катионов Yb(III) или Sm(III)). Базисный набор ANO-RCC-VTZP был использован для катионов лантанидов и ANO-RCC-VDZ для остальных атомов. Для учета релятивистских эффектов применялся гамильтониан DKH2.

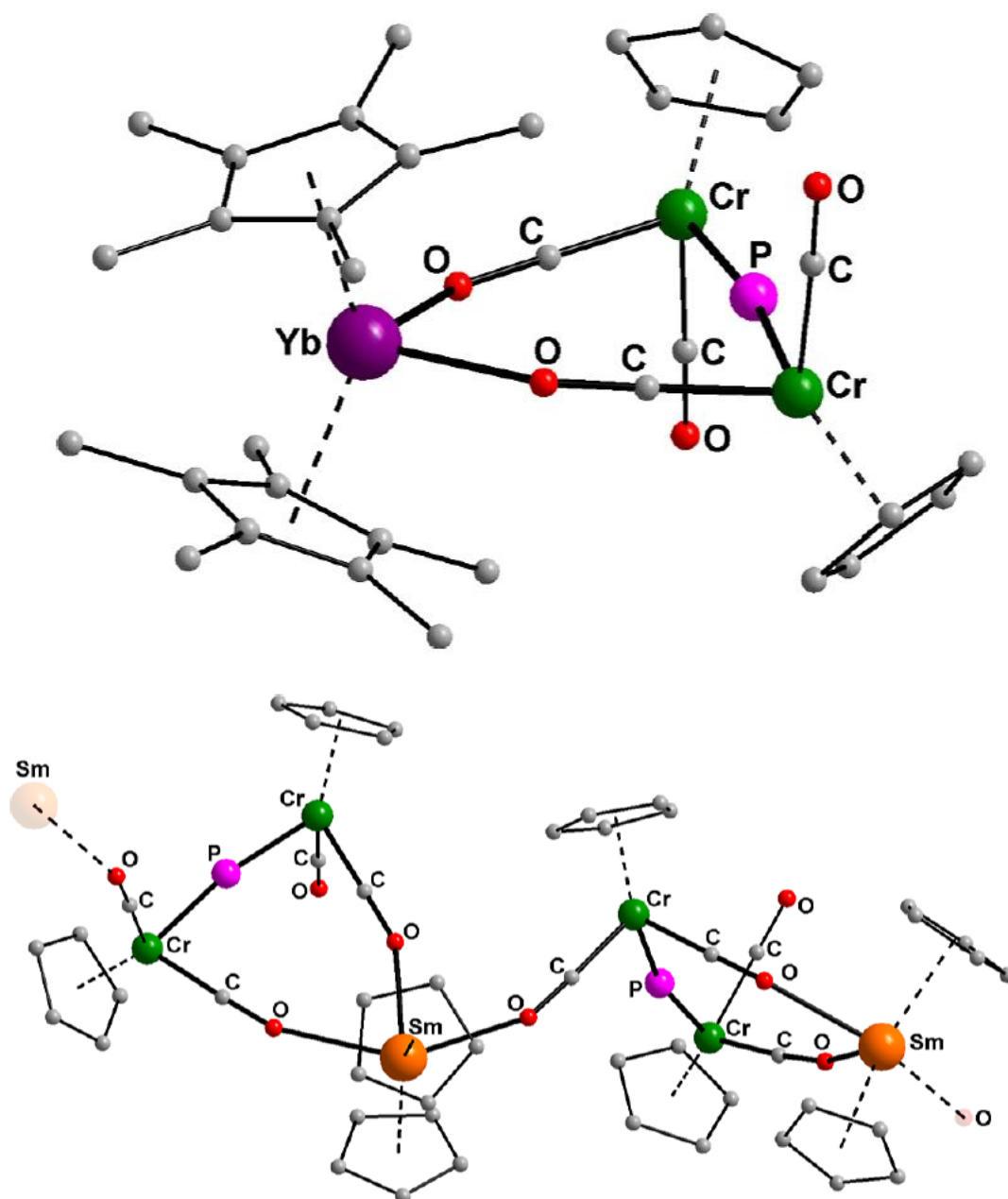


Рис. 3 Кристаллическая структура гетерометаллических комплексов иттербия (верх) и самария (низ). Атомы водорода опущены для ясности.

Результаты:

Для 4-фтор-, 5-фтор-, 4,6-дифтор-, 4,5,6-трифтор-, 4,5,7-трифтор- и 4,5,6,7-тетрафторпроизводных нитронил-нитроксильных радикалов, а также не фторированного соединения было показано, что магнитный мотив состоит из ФМ цепочек с обменными параметрами $J/k_B \approx 20-40$ К, образованных по механизму МакКоннелла 1 типа. В случае 5,6-дифтор- и 4,5-дифторпроизводных расстояния между парамагнитными центрами достаточно велики, что приводит к малым значениям обменных параметров. Используя полученные параметры обменных взаимодействий, на примере

соединения **1b** (Рис. 1) удалось выполнить аппроксимацию температурной зависимости магнитной восприимчивости, рассматривая магнитный мотив в виде модельной системы – 12-членного кольца с ФМ-связанными центрами (Рис. 4). Также была выполнено описание полевой зависимости намагниченности при температурах 2 и 4 К с использованием функции Бриллюэна, что позволило подтвердить важность АФМ-взаимодействий между цепочками при низких температурах.

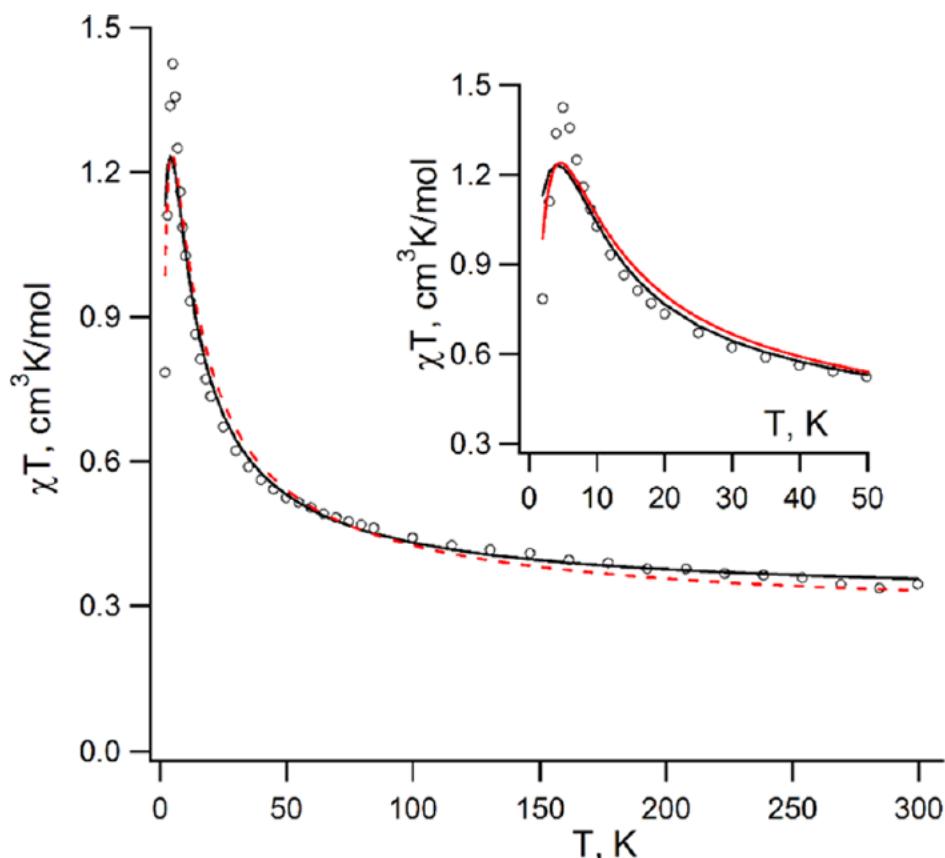


Рис. 4 Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости (круги) для соединения **1b**, зарегистрированное в постоянном магнитном поле 0.5 Т. Красная пунктирная кривая представляет наилучшую аппроксимацию высокотемпературной части по аппроксимационной формуле Паде, черная сплошная кривая соответствует наилучшей аппроксимации в рамках численной модели для ФМ-связанного 12-членного кольца.

Для тетрадикала, полученного из радикала Блаттера, была установлена электронная структура на основании *ab initio* SA-CASSCF(12,12)/NEVPT2 расчетов. Основным является триплетное состояние с близлежащим возбужденным квинтетным состоянием (на 7 cm^{-1} выше). Спиновая плотность хорошо локализуется на NN фрагментах. На основании SA-CASSCF(10,10)/NEVPT2 расчетов обменных взаимодействий для модельных дирадикалов, а также моделирования экспериментальной

температурной зависимости магнитной восприимчивости с применением эффективного гамильтониана, было показано, что у тетрадикала имеются три канала эффективного внутримолекулярного обменного взаимодействия, два из которых представлены ФМ-взаимодействием (~ 250 и ~ 10 см^{-1}), а один АФМ-взаимодействием (~ -17 см^{-1}). Наибольшее ФМ-взаимодействие может быть объяснено взаимодействием между фрагментами по механизму МакКоннелла 1 типа. Межмолекулярные взаимодействия также были рассчитаны с применением BS-DFT метода, большинство из них меньше 1 см^{-1} , но были обнаружены два близких по величине к внутримолекулярным, -15.5 и 6.9 см^{-1} . Тем не менее, для описания магнитных данных межмолекулярные взаимодействия необходимо было учитывать в приближении среднего поля, который при аппроксимации экспериментальной температурной зависимости χ_T оказался равен $zJ' = -0.76 \pm 0.03$ см^{-1} .

Для $[\text{Cr}^*_2 \text{Ln}(\mu\text{-}^{18}\text{O})_2\{\text{Cr}_2(\mu\text{-P})\text{Cr}_2(\text{CO})_2\}]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}$) был зарегистрирован аномальный химический сдвиг вниз по полю (на несколько сотен ppm) для ^{31}P ($\delta^{\text{exp}} = 1158$ ppm для Yb, 1161 и 1182 ppm для Sm). Были проведены SA-CASSCF(7, n_{el})/SO-RASSI расчеты с применением модуля SINGLE-ANISO для проверки влияния псевдо-контактного взаимодействия со стороны катионов лантанидов, Yb(III) и Sm(III), оно оказалось несущественным (37.2 и -2.5 ppm для Yb и Sm, соответственно). После были выполнены расчеты хим. сдвига на диамагнитном аналоге иттербиевого комплекса, заменяя иттербий на иттрий. Синтезированный комплекс оказался изоструктурным иттербиевому комплексу. Расчеты методами DFT показали, что значение химического сдвига близко к таковому для парамагнитных соединений, $\delta^{\text{exp}} = 1180$ ppm. Поэтому были проведены аналогичные расчеты на ряде соединений, в составе которых присутствуют связи M-P ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) с различными геометрическими вариантами связывания. На основании сравнения был сделан вывод о влиянии на химический сдвиг ^{31}P в комплексах лантанидов, а также диамагнитном иттриевом аналоге, анизотропного эффекта Cr=P двойных связей в гетерокумуленовом фрагменте Cr=P=Cr.

Использование расчетных мощностей кластера позволило заметно ускорить выполнение некоторых этапов всего проекта, таких как многоконфигурационные расчеты электронной структуры комплекса в состояниях с различными мультиплетностями и разным числом корней, учет релятивистских эффектов из-за присутствия тяжелых металлов, динамической корреляции и спин-орбитального взаимодействия, которые оказались затратными по времени и ресурсам.

Список публикаций:

1. E. Tretyakov, P. Fedyushin, N. Bakuleva, A. Korlyukov, P. Dorovatovskii, N. Gritsan, A. Dmitriev, A. Akyeva, M. Syroeshkin, D. Stass, M. Zykin, N. Efimov, D. Luneau, Series of Fluorinated Benzimidazole-Substituted Nitronyl Nitroxides: Synthesis, Structure, Acidity, Redox Properties, and Magnetostructural Correlations, *J. Org. Chem.*, 2023, 88, 15, 10355-10370. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01793 (Q1, IF: 3.6).
2. E.V. Tretyakov, I.A. Zayakin, A.A. Dmitriev, M.V. Fedin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, A.Ya. Akyeva, M.A. Syroeshkin, N. Yoshioka, N.P. Gritsan, A Nitronyl-Nitroxide Substituted Benzotriazinyl Tetraradical, *Chem. Eur. J.*, 2023, e202303456. DOI: 10.1002/chem.202303456 (Q1, IF: 4.3).
3. M. Yu. Afonin, A. Yu. Konokhova, A. A. Dmitriev, P. A. Abramov, N. V. Kuratieva, T. S. Sukhikh, N. B. Kompankov, N. P. Gritsan, S. N. Konchenko, Chromium–Lanthanide Complexes Containing the Cr=P=Cr Fragment: Synthesis, Characterization, and Computational Study, *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 26, 10110-10119. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00568 (Q1, IF: 4.6).