

Тема работы:

Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств новых парамагнитных комплексов Au(I) с нитронил-нитроксильными анион-радикальными фрагментами.

Состав коллектива:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, зав. лаб. КХКМ ИХКГ СО РАН
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, к.ф.-м.н., ассистент кафедры ХБФ ФФ НГУ, м.н.с. лаб. КХКМ ИХКГ СО РАН

Постановка задачи

Расчеты электронной структуры и магнитных свойств вновь синтезированных парамагнитных комплексов Au(I), исследование механизма связывания и димеризации этих комплексов

Современное состояние проблемы

Макроскопические магнитные свойства вещества определяются структурой сетки микроскопических молекулярных взаимодействий. Поскольку на межмолекулярные взаимодействия значимый эффект оказывает относительное положение отдельных парамагнитных фрагментов, нековалентные взаимодействия, управляющие кристаллической структурой магнитных материалов, представляют большой интерес.

Фосфиновые комплексы Au(I) привлекают внимание из-за своей способности образовывать межмолекулярные связи Au-Au¹. Частным примером таких комплексов являются нитронил-нитроксильные комплексы структуры "NN-Au-PR₃" активно используются как реагенты в синтезе нитронил-нитроксильных радикалов²

Исследование вещества магнитных свойств вещества на микроскопическом уровне экспериментальным путём при этом затруднено, поскольку зависимость наблюдаемых в эксперименте магнитных свойств от микроскопических параметров может быть очень сложной. Поэтому одним из основных методов для получения параметров отдельных магнитных взаимодействий является квантовохимический расчёт. К сожалению, для обеспечения высокой точности расчёта зачастую приходится использовать трудномасштабируемые многоконфигурационные квантовохимические методы (CASSCF и его производные), сложность которых растёт с числом активных орбиталей комбинаторно, что приводит к высокой потребности квантовой химии в вычислительных мощностях.

Описание работы

В рамках настоящей работы были исследованы комплексы Au(I) с органическими фосфинами и анион-радикальным нитронил-нитроксильным фрагментом. Эти комплексы были успешно синтезированы в группе профессора Е.В. Третьякова (ИОХ РАН). Их отличает способность к образованию слабых связей Au-Au в кристаллической фазе. Парамагнитный характер этих комплексов позволяет также задать вопрос о возможности обменного взаимодействия через такие связи.

1 Gimeno, M. C. The Chemistry of Gold. In Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications, Laguna, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008; pp 1–63.

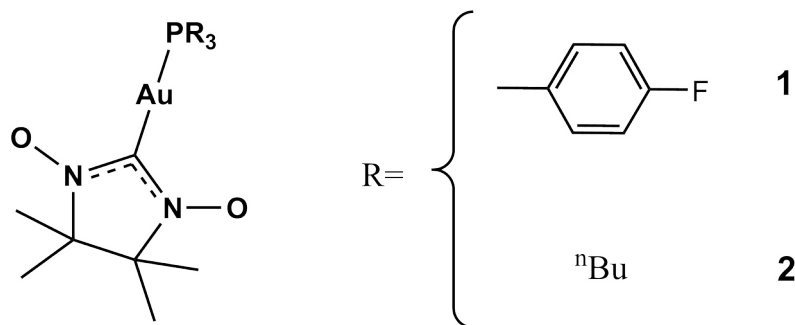
2 Tiekink, E.R.T. Coord. Chem. Rev. 2014, 275, 130–153.

В задачи работы входило квантовохимическое описание механизма образования связей Au-C и Au-P в этих комплексах, определение обменных межмолекулярных обменных параметров и определение термодинамических параметров димеризации с образованием связи Au-Au.

Расчёты производились в программах Orca (версии 5.0.3) и Gaussian16.

Результаты

Из синтезированных в группе Е.В. Третьякова комплексов были выбраны два наиболее показательных и допускающих квантовохимическое исследование с минимальными затратами ресурсов (1-2)



Для этих комплексов были получены оптимизированные геометрии и соответствующие энергии Гиббса в газовой фазе и в растворителях, для чего были использованы методы DFT (UB97D3/def2-TZVP с использованием псевдопотенциалов для Au). Установлено, что димеризация оказывается выгодной ($\Delta G = -5.1$ kcal/mol для **1**, -8.9 kcal/mol для **2** в дихлорметане), что согласуется с наблюдаемой в кристаллической структуре димеризацией. Энергетические параметры образования связей Au-Au, Au-C и Au-P были рассчитаны в рамках подхода NBO на основании электронной структуры из метода DKH2-UB3LYP/def2-TZVP с использованием полноэлектронного базиса WTBS для атома Au. Дополнительно все исследуемые связи были охарактеризованы методами теории Бэйдера (QTAIM).

Таблица 1: Топологические дескрипторы электронной плотности (плотность ρ , лапласиан плотности $\nabla^2\rho$ и отношение потенциальной и кинетической энергии в критической точке) и энергия связи по методу NBO в исследованных комплексах и их димерах

	bond	d, Å	ρ	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	E(2), kcal/mol
1	Au-Au	3.095	0.020	0.066	1.000	8.3
	Au-C	2.035	0.130	0.368	1.367	191.5
	Au-P	2.285	0.111	0.179	1.517	150.5
2	Au-Au	2.930	0.028	0.097	1.043	12.1
	Au-C	2.038	0.129	0.359	1.372	185.6
	Au-P	2.286	0.109	0.182	1.507	137.8

Межмолекулярные обменные взаимодействия были рассчитаны как методами BS-DFT (BS-UB3LYP/def2-TZVP, так и продвинутыми многоконфигурационными методами CASSCF+NEVPT2. Были использованы различные активные пространства метода CASSCF: как минимальное активное пространство из двух однократно заселённых молекулярных орбиталей(SOMO), так и расширенное активное пространство, допускающее перенос электрона между 6s-орбиталями Au и SOMO нитронил-нитроксильного фрагмента.

Таблица 2: Параметры межмолекулярного обменного взаимодействия в димерах J (см⁻¹)

	BS-UB3LYP	CASSCF(2,2)+NEVPT2	CASSCF(2,4)+NEVPT2
{1} ₂	-23.4	-20.2	-41.0
{2} ₂	-95.8		

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов, которые регулярно требуют тысячи процессорных часов и десятки гигабайт оперативной памяти, что не позволяет проводить их без использования кластера.

Опубликованные по итогам работы статьи

1. I. A. Zayakin, A. A. Korlyukov, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, A.Ya. Akyeva, M.A. Syroeshkin, D.V. Stass, E.V. Tretyakov, M.P. Egorov, Au–Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives // *Organometallics*, 2022, 41, 1710-1720; Q1 (SJR), IF = 3.837. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00200.