

Тема работы:

Теоретический анализ электронной структуры и магнитных свойств новых парамагнитных комплексов Cu(II) с диацетилиминоксильным радикалом

Состав коллектива:

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

Постановка задачи

Расчеты электронной структуры и магнитных свойств вновь синтезированных парамагнитных комплексов Cu(II) с диацетилиминоксидом, исследование механизма связывания и полимеризации 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.

Одним из стандартных строительных блоков для молекулярных магнетиков являются гексафторацетилацетонаты меди(II), поскольку они имеют нескомпенсированный магнитный момент на катионе меди и образуют устойчивые комплексы с широким спектром органических парамагнетиков, в частности с нитроксильными радикалами.

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.

Описание работы

В рамках настоящей работы были исследованы комплексы Cu(I) с диацетилиминоксильным радикалом. Эти комплексы были успешно синтезированы в группе профессора Е.В. Третьякова (ИОХ РАН).

В задачи работы входило квантовохимическое описание межмолекулярных обменных взаимодействий в кристалле исследуемого комплекса, расчёт термодинамических параметров комплексообразования и моделирование макроскопической магнитной восприимчивости поликристаллических образцов.

Расчёты производились в программе Orca (версии 5.0.3).

Результаты

Исследуемые комплексы меди(II) с диацетилиминоксильными радикалами интересны в двух аспектах:

- в кристаллической структуре диацетилиминоксильный радикал координирует сразу два ядра меди, что приводит к образованию координационного полимера (рис. 1a-b)

- неспаренный электрон диацетилиминоксильного радикала заселяет орбиталь сигма-типа, локализованную на NO-группе, что нехарактерно для сопряжённых нитроксильных радикалов. (рис. 1с)

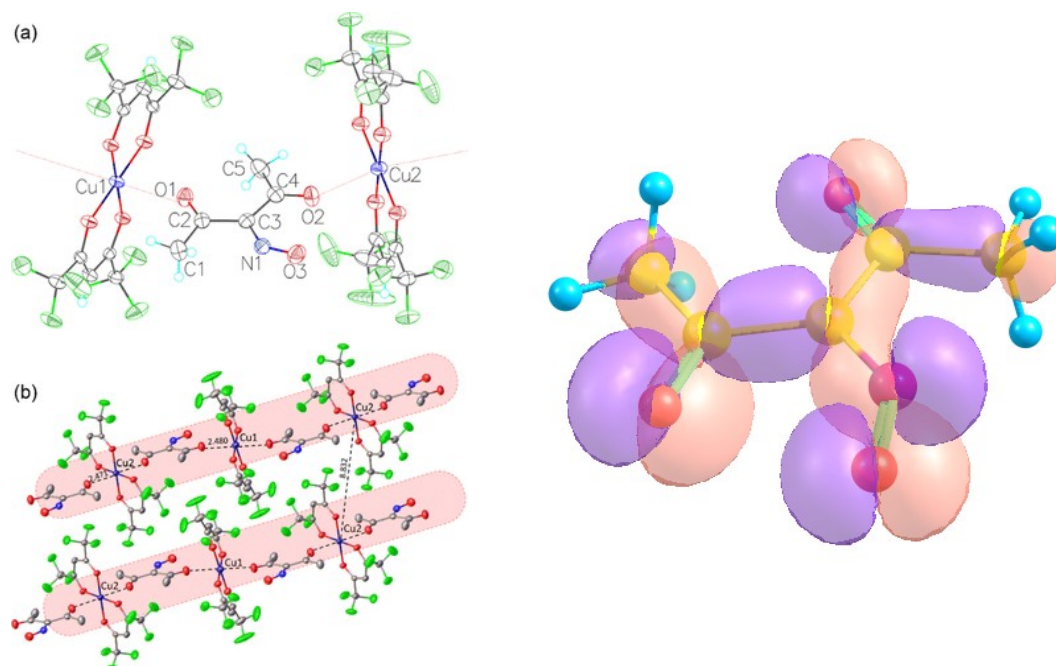


Рисунок 1. Особенности исследуемой системы: двойная координация диацетилиминоксильного радикала в кристаллической упаковке комплекса $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{oxime})$ (a), координационные полимеры в ней (b) и SOMO изолированного диацетилинооксила (c).

Для расчёта термодинамических параметров комплексообразования из экспериментальной кристаллической структуры были извлечены два типа комплексов $\text{Cu}(\text{II})$, центрированных относительно молекул Cu1 и Cu2 (согласно нумерации на рис. 1). Геометрии этих комплексов были оптимизированы методом $\omega\text{B97M-D3BJ/def2-TZVP}$, равно как и энергии их модифицированных версий без одного или двух диацетилиминоксильных радикалов. На основании данных расчётов были получены энтальпии и энергии Гиббса модельных реакций комплексообразования, приведённые в таблице 1.

Таблица 1: Термодинамические параметры образования комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с диацетилинооксилом, полученные методом $\omega\text{B97M-D3BJ/def2-TZVP}$

реакция	I		II	
	ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
$\text{Cu}(\text{hfac})_2 + \text{R} \rightarrow \text{Cu}(\text{hfac})_2\text{R}$	-9.5	+4.6	-8.5	+6.4
$\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{Cu}(\text{hfac})_2\text{R}_2$	-8.5	+7.2	-7.3	+8.4

Параметры изотропного обменного взаимодействия в парах “медь-радикал” для данного комплекса были рассчитаны методом $\text{BS-UB3LYP/def2-TZVP}$ с использованием экспериментально полученной геометрии комплекса, при этом второй радикал комплекса заменялся на его диамагнитный иминогидроксильный аналог. В силу симметрии в системе присутствует только два различных параметра обменного взаимодействия, относящихся, соответственно, к парам “ Cu1 -радикал” и “ Cu2 -радикал”, порождающих магнитный мотив из парно-альтернантных обменно-связанных цепочек (рис. 2)

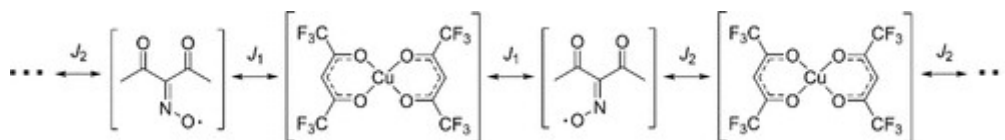


Рисунок 2: Магнитный мотив кристаллических образцов исследованного комплекса

На основании расчётов были получены значения $J_1 = -0.34 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = +3.73 \text{ cm}^{-1}$. Помимо этого, для обоих типов комплекса методом PBE0/def2-TZVPP с использованием подхода GIAO были рассчитаны g-тензора катионов Cu(II), с $g_{\text{iso}} = 2.11$

Для моделирования макроскопической обменной восприимчивости исследуемых комплексов был использован магнитный мотив в виде парно-альтернантных цепочек (рис. 2). Экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости от температуры была последовательно аппроксимирована закольцованными цепочками из $n=1..3$ повторяющихся блоков (рис. 2). Наилучшее приближение при аппроксимации дала модель с $n=3$: $J_1 = -1.1 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 2.5 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.18 \pm 0.01$, что разумно согласуется с расчётными данными.

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.

Источники финансирования

Грант РФФ 21-13-00205

Опубликованные по итогам работы статьи

1. Alexander S. Budnikov, Igor B. Krylov, Ivan E. Ushakov, Irina R. Subbotina, Fedor K. Monin, Gennady I. Nikishin, Nikolay N. Efimov, Dmitry E. Gorbunov, Nina P. Gritsan, Evgeny V. Tretyakov, Bing Yu, and Alexander O. Terent'ev «Two Discoveries in One Crystal: σ -Type Oxime Radical as an Unforeseen Building Block in Molecular Magnetism and Its Spatial Structure» *Inorganic Chemistry* **2023** 62 (28), 10965-10972 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00947