

Аннотация

Посредством квантовохимических расчётов методами BS-DFT и CASSCF/NEVPT2 в программном пакете ORCA были исследованы электронное строение и магнитные свойства радикалов 2-имидазолинового ряда. Было изучено влияние гетероциклического заместителя во втором положении имидазолинового фрагмента на электронное строение и магнитные свойства твёрдых фаз радикалов, в том числе введение заряженных функциональных групп. Продemonстрировано, что значительные различия экспериментальных и расчётных значений параметров обменного взаимодействия могут свидетельствовать о наличии структурных переходов. Показано, что варьирование положения нитронилнитроксильного фрагмента в гетероциклическом заместителе является мощным инструментом супрамолекулярного дизайна и влияния на внутримолекулярные свойства радикалов. Для солей щелочных металлов с нитронилнитроксилами, имеющих отрицательно заряженные функциональные группы, установлено уменьшение величины энергии обменных взаимодействий с увеличением радиуса щелочного металла. Практически постоянные значения эффективного магнитного момента μ_{eff} в диапазоне 50-300 К для ряда соединений может являться следствием сочетания ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами

Тема работы

Исследование новых нитронилнитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с ними методами квантовой химии и магнетохимии

Состав коллектива

Чернавин Платон Александрович, ассистент кафедры физической химии ФЕН НГУ, м.н.с. лаборатории многоспиновых координационных соединений (ЛМКС) МТЦ СО РАН.

Летягин Глеб Андреевич, к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры общей физики ФФ НГУ, н.с. ЛМКС МТЦ СО РАН.

Богомяков Артем Степанович, к.х.н., старший преподаватель кафедры общей химии ФЕН НГУ, с.н.с. ЛМКС МТЦ СО РАН.

Финансовая поддержка

Грант РНФ № 23-73-01224. Название: Исследование пиридил- и азолил-замещенных нитроксильных радикалов рентгеноструктурными, магнетохимическими и квантово-химическими методами. Руководитель: Летягин Глеб Андреевич, к.ф.-м.н. Организация финансирования, регион: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт "Международный томографический центр" Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирская обл. Срок выполнения при поддержке РНФ: 07.2023 - 06.2025

Постановка задачи

Дизайн функциональных магнитных материалов с необходимыми свойствами - одна из бурно развивающихся областей современной химии и материаловедения. Один из перспективных подходов к получению новых материалов основывается на использовании комплексов переходных металлов с нитроксильными радикалами. Такие химические

соединения относятся к классу молекулярных магнетиков. От традиционных магнитных материалов их отличают низкая плотность, оптическая прозрачность в широком диапазоне, изолирующие электрические свойства. Это сочетание уникальных свойств позволяет использовать молекулярные магнетики в различных сенсорах температуры и давления, в качестве средств магнитной визуализации, а также проектировать устройства будущего, такие как квантовые компьютеры и устройства спинтроники [1].

Анализ экспериментальных магнитных свойств многоспиновых соединений представляет собой трудоёмкую задачу из-за многочисленных взаимодействий между парамагнитными центрами в твёрдых фазах. Для выявления каналов обменных взаимодействий, определяющих магнитное поведение твёрдых фаз соединений, исследователи активно используют методы квантовой химии, позволяющие изучать электронную структуру магнитоактивных соединений без привлечения дополнительных ресурсоёмких методов исследования.

Целью данного исследования является изучение влияния заместителей в гетероциклическом фрагменте на магнитные свойства для серии новых нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда. Ставятся следующие задачи:

- 1) Провести исследование температурной зависимости намагниченности для твёрдых фаз нитроксильных радикалов в широком температурном интервале с помощью СКВИД-магнетометрии.
- 2) Установить электронное строение и особенности распределения спиновой плотности в исследуемых соединениях методами квантовой химии. Осуществить поиск эффективных каналов обменных взаимодействий между парамагнитными центрами с использованием данных о молекулярной и кристаллической структуре, подтвердить эффективность выявленных каналов квантовохимическими расчётами.
- 3) Провести анализ экспериментальных температурных зависимостей эффективного магнитного момента и получить экспериментальные значения энергий обменных взаимодействий между спинами в твёрдых фазах нитроксильных радикалов.
- 4) На основании согласования экспериментально полученных и расчётных значений энергий обменных взаимодействий определить оптимальный метод квантовохимического исследования нейтральных и заряженных радикалов 2-имидазолинового ряда
- 5) Выполнить поиск магнитно-структурных корреляций в сериях нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда

1. Nat. Rev. Mater. - 2020. - Т. 5. - С. 87-104.

Современное состояние проблемы

Попытки обобщить магнитно-структурные корреляции на основании экспериментальных данных для нитроксильных радикалов и соединений с ними были предприняты в 1990-х, однако они не были выявлены [1]. Проведённый анализ учитывал взаимную ориентацию молекул только попарно, не учитывая их расположение на протяжении всей

кристаллической решётки, а также не был предложен способ, который мог бы подтвердить эффективность выявленных каналов обменных взаимодействий.

Последняя проблема связана с тем, что для соединений с открытой электронной оболочкой существующие на то время расчётные методы квантовой химии не позволяли получать значения энергий обменных взаимодействий в рамках теории функционала плотности, которые бы соотносились с экспериментальными данными, и требовали привлечение ресурсоёмких многоконfigurационных методов. Решением данной проблемы стало появление метода нарушенной симметрии, который позволил рассчитывать энергии обменных взаимодействий без привлечения времязатратных методов квантовой химии [2]. Данный метод продемонстрировал свою эффективность как для твёрдых фаз органических радикалов, так и для комплексов металлов с ними [3,4].

Несмотря на успехи в предсказании и объяснении магнитных свойств для большого числа молекулярных магнетиков, огромная часть работы должна выполняться непосредственно человеком в связи с отсутствием универсального подхода к подбору расчётного метода, размера геометрии для расчёта и т.д., что не позволяет полностью автоматизировать процесс квантовохимического исследования для предсказания магнитных свойств [5]. В связи с этим предлагается подход «снизу-вверх», заключающийся в выявлении закономерностей между магнитными свойствами и особенностями кристаллической структуры среди ряда магнитоактивных соединений схожего строения, но отличающихся заместителем в органических фрагментах.

1. Advanced Materials. - 1998. - Т. 10. - № 17. - 1461-1466.
2. Chem. Phys. Lett. - 2000. - Т. 319. - № 3-4. - С. 223-230.
3. Chem. Soc. Rev. - 2011. - Т. 40. - С. 3182-3212.
4. Coord. Chem. Rev. - 2009. - Т. 253. - № 5-6. - С. 526-563
5. J. Mater. Chem. C. - 2021. - Т. 9. - С. 10647-10660

Научная новизна, практическая значимость

Научная значимость квантовой химии заключается в определении электронной структуры изучаемых соединений и расчёта энергий обменных взаимодействий для подбора моделей, по которым будет проведён анализ магнитных свойств. Таким образом, использование квантовохимических методов для детального исследования магнитных свойств молекулярных магнетиков является актуальной задачей современной науки. Помимо этого, научная новизна заключается в исследовании новых синтезированных стабильных органических радикалов, а также комплексов переходных металлов с ними; будут также исследованы опубликованные соединения, для которых отсутствуют данные квантовохимических расчётов.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

На магнитные свойства оказывают влияние взаимодействия между спиновыми магнитными моментами электронов. Наиболее значимый вклад в спин-спиновые взаимодействия вносят так называемые обменные взаимодействия. Выражение для энергии обменного взаимодействия двух спинов S_1 и S_2 было предложено Гейзенбергом [1] и записывается в виде спин-гамильтониана:

$$\hat{H} = -2JS_1S_2$$

Положительные значения параметра обменного взаимодействия J соответствуют основному состоянию с максимальным значением спина $S = S_1 + S_2$ (ферромагнитный характер обменных взаимодействий), а отрицательные значения J соответствуют основному состоянию с минимальным значением спина $S = |S_1 - S_2|$ (антиферромагнитный характер). В дальнейшем Дираком и Ван Флеком [2] было показано, что спин-гамильтониан аналогичного вида может быть использован для обменно-связанных систем:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} 2J_{ij} (\hat{S}_i \hat{S}_j),$$

где J_{ij} – параметр обменного взаимодействия. В литературе данный гамильтониан называется изотропным гамильтонианом Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ). Фрагменты кристаллической решётки, внутри которых обменные взаимодействия значительно сильнее, чем между фрагментами, называются обменными (обменно-связанными) кластерами. Поиск каналов, по которым осуществляются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами (ПМЦ), и установление магнитного мотива (выявление обменного кластера) являются одним из направлений магнетохимии [3, 4].

Использование методов квантовой химии позволяет устанавливать данные магнитные мотивы без привлечения ресурсоёмких методов исследования. В текущей работе для получения значений параметров обменных взаимодействий J методами квантовой химии был использован метод нарушенной симметрии в рамках теории функционала плотности [5]. Суть данного метода (на примере двух ПМЦ со спином $S=1/2$) заключается в замене волновой функции синглета на волновую функцию с нарушенной пространственной (и спиновой) симметрией. Данный метод позволяет получать количественно согласующиеся значения J при небольших затратах вычислительных ресурсов [6-10].

Выбор функционала и базисного набора значительно влияет на результаты расчёты в рамках теории функционала плотности. Исследование литературы показало, что выбор функционала UB3LYP и базисного набора def2-TZVP даёт хорошее согласование рассчитанных значений J с экспериментальными [7-10]. В случаях, когда методы BS-DFT переоценивают на порядок значения J в сравнении с экспериментом, был использован мультikonфигурационный метод CASSCF с поправкой на динамическую корреляцию NEVPT2. Как правило, спиновая плотность значительно делокализована по молекуле радикалов, поэтому в качестве активного пространства были выбраны электроны и орбитали не только нитронилнитроксильного фрагмента, на котором сосредоточена большая часть спиновой плотности, но также π -системы заместителей. Из-за факториального роста машинного времени при увеличении активного пространства [10] мы были ограничены пределом в 18 электронов и 14 орбиталей для пары взаимодействующих парамагнитных центров. Этого размера оказалось достаточно, чтобы включить по 5 орбиталей от нитронилнитроксильного фрагмента и 2 орбитали от гетероциклического заместителя на одну молекулу радикала.

Энергии обменных взаимодействий были рассчитаны для всех пар молекул с относительно короткими контактами ($< 6 \text{ \AA}$) атомов, на которых есть ненулевые значения спиновой плотности. Все расчёты были выполнены с помощью программных пакетов ORCA 5.0.3 и ORCA 5.0.4.

1. Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus // Z. Phys. – 1928. – V. 49. – P. 619-636.

2. Van Vleck, J.H. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities – Oxford: At the Charendon Press – 1932. – 404 P.
3. Kahn, O. Molecular Magnetism – Garden City, New York: Dover Publications – 2021. – 380 P.
4. J. Mater. Chem. C. – 2021. – V. 9. – P. 10647-10660
5. Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 7. – P. 3297.
6. Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 3182.
7. J. Phys. Chem. A – 2020. – V. 124. – P. 2416.
8. Eur. J. Chem. – 2014. – V. 20. – P. 2793.
9. Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – V. 59. – P. 20704.
10. J. Am. Chem. Soc. – 2018. – V. 140. – P. 7820.
11. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry – Chichester, UK: Wiley & Sons, Ltd – 2017, 638 P.

Полученные результаты

- На примере пиридил-замещённых нитронилнитроксилов показано, что значительные различия экспериментальных и расчётных значений параметров обменного взаимодействия могут свидетельствовать о наличии структурных переходов и не всегда являются следствием неточности расчётных методов.
- Показано, что варьирование положения спиновой метки, на примере пирозолил-замещённых нитронилнитроксилов **NN-4Pz^R** и **NN-5Pz^R**, является мощным инструментом супрамолекулярного дизайна и влияния на внутримолекулярные свойства радикалов: это приводит как к изменению величины спиновой плотности на донорном атоме азота пиразола, так и к появлению значимых обменных каналов через контакты между атомами пиразольных заместителей нитронилнитроксилов
- Для солей щелочных металлов со спин-меченным нитрофенолом было показано, что в твёрдых фазах синтезированных солей реализуются преимущественно слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного характера энергия которых уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла
- Для нитратов спин-меченных N-алкилпиридиниев было показано, что практически постоянные значения эффективного магнитного момента μ_{eff} в диапазоне 50-300 К для всех соединений являются следствием сочетания ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Эффект от использования кластера для достижения целей работы

При помощи кластера НГУ была проведена значительная часть расчётов. Для одной кристаллической структуры, содержащей парамагнитные центры, теоретически возможны несколько значимых каналов обменных взаимодействий. Кластер НГУ помог ставить большинство расчётов параллельно. Некоторые расчёты требовали большое количество оперативной памяти.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Кузнецова О.В.; Романенко Г.В.; Чернавин П.А.; Летягин Г.А.; Богомяков А.С. Соединения s-металлов со спин-меченным нитрофенолом. // Координационная

- химия. – 2024. – Т. 50. – № 10. – С. 693-707. Дата публикации: 08.04.2024
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0132344X24100067> (IF 1.1)
2. Chernavin P.A.; Letyagin G.A.; Tolstikov S.E.; Kolesnikov A.E.; Romanenko G.V.; Smirnova K.A.; Borodulina A.V.; Ovcharenko V.I.; Bogomyakov A.S. Pyridyl-Substituted Nitronyl Nitroxides: Comprehensive Magnetochemical and Quantum Chemical Study // Chemistry – A European Journal. – 2024. – V. 30. – N. 46. – e202400873. Дата публикации: 13.06.2024.
DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202400873> (IF 3.7)
3. Letyagin G.A.; Chernavin P.A.; Maryunina K.Yu.; Tolstikov S.E.; Tretyakov E.V.; Romanenko G.V.; Bogomyakov A.S. Specific features of spin density distribution and magnetic properties in a series of pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxides: a magnetochemical and quantum chemical study // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2025. – V. 27. – N. 23. – P. 12274-12283. Дата публикации: 08.05.2025.
DOI: <https://doi.org/10.1039/D5CP01102G>
4. Fokin S.; Tolstikov S.; Chernavin P.; Bogomyakov A.; Romanenko G. Structure and magnetic properties of spin-labeled N-alkyl-pyridinium nitrates // Polyhedron. – 2025. – V. 281. – P. 117728. Дата публикации: 01.11.2025.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117728>