

УДК 544.163

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С *o*-ХИНОНАМИ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КРЕМНИЕВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАНГУЛЕНОВ

© 2020 г. Академик РАН В. И. Минкин¹, А. А. Старикова^{1,*}, М. Г. Чегрев¹, А. Г. Стариков¹

Поступило 26.06.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принято к публикации 02.09.2020 г.

Впервые проведено компьютерное моделирование [DFT UB3LYP/6-311++G(*d,p*)] строения, энергетических параметров и магнитных свойств аддуктов фторированных бис-дикетонатов кобальта(II) с *o*-бензохинонами, содержащими триангуленовые кремневодородные фрагменты; выявлены соединения, потенциально способные к термически инициированным редокс-изомерным перегруппировкам. Установлено, что увеличение размера полицикла не оказывает влияния на разность энергий между электромерами, но приводит к повышению общего спина системы. Наличие триангуленовых радикальных фрагментов и обменные взаимодействия обеспечивают парамагнетизм всех изученных молекул.

Ключевые слова: бис-дикетонаты кобальта, *o*-бензохинон, полициклические соединения кремния, редокс-изомерия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S2686953520050106

Стремительный рост исследований графена стимулировал масштабную работу по изучению аналогичных систем элементов 14 группы. Так, теоретически предсказана устойчивость кремниевой сотовой структуры (силицена), электронные свойства которой близки к наблюдаемым в графене, при этом интеграция силицена в электронные устройства, построенные по кремниевой технологии, представляется более предпочтительной [1]. Перспективными строительными блоками для конструирования материалов, в которых спины электронов служат носителями информации, являются конечные треугольные фрагменты графена, составленные из шестиатомных колец – триангулены [2]. Отличительной особенностью углеводородных производных данного типа и их смешанных (Si–C, Ge–C) и “тяжелых” (Si, Ge) аналогов является увеличение числа неспаренных электронов пропорционально количеству шестиатомных колец в основании [3]. Сильные ферромагнитные обменные взаимодействия внутри полициклического ядра обеспечивают парамагнетизм таких систем [4].

Успешный синтез триангуленовых производных с галогеновыми заместителями [5] делает возможным введение других функциональных групп, например, стабильных радикалов [6] или *o*-бензохиноновых фрагментов [7]. Взаимодействие последних с ионами металлов позволяет конструировать комплексы, способные к переключению спиновых состояний в результате редокс-изомерии (валентной таутомерии) – внутримолекулярного обратимого переноса электронов между металлом и редокс-активным лигандом [8]. Недавно при помощи квантово-химических расчетов была предсказана способность аддуктов бис-трифторацетилацетоната и бис-гексафторацетилацетоната кобальта(II) с *o*-бензохинонами, содержащими полициклические триангуленовые углеводороды, к термически инициированным редокс-превращениям [7].

В настоящей работе рассмотрены аддукты фторированных дикетонатов кобальта(II) и *o*-бензохинонов, содержащих кремневодородные треугольные фрагменты с различным количеством шестиатомных колец (*n*) в основании полицикла: соединения I и II (*n* = 2–4) (рис. 1).

При помощи метода теории функционала плотности (DFT) изучено электронное строение соединений I и II (*n* = 2–4), рассчитаны их энергетические и геометрические параметры, исследованы магнитные свойства. Ожидалось, что обменные взаимодействия внутри полицикличе-

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: aastarikova@srfedu.ru

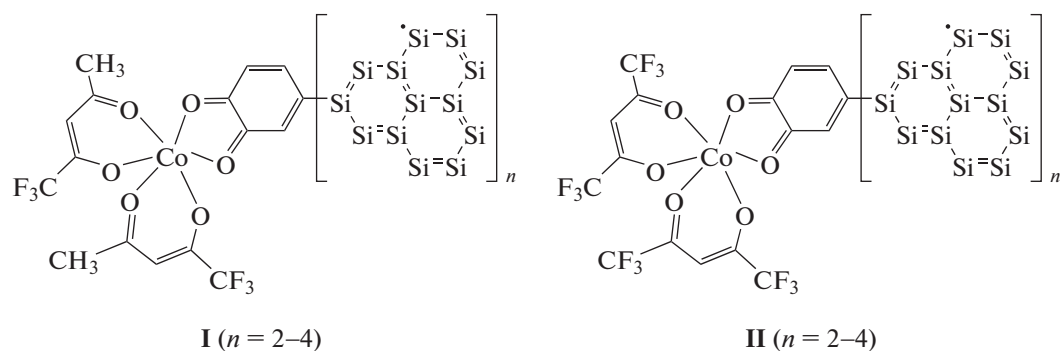


Рис. 1. Общие формулы аддуктов **I** ($n = 2-4$) и **II** ($n = 2-4$), где n – количество шестичленных колец в основании полицикла.

ского ядра [3, 4] будут способствовать парамагнетизму всех спиновых состояний, в отличие от исследованных ранее комплексов с *o*-хиноновыми производными линейных углеводов [9, 10].

Расчеты проводили с использованием Gaussian 16 [11] методом DFT в базисе 6-311++G(*d,p*) и имплементированного в программу функционала B3LYP, в котором величина хартри-фоковского вклада уменьшена с 20% до 15% (B3LYP15). Как было показано ранее, такой подход способствует улучшению воспроизведения энергетических характеристик комплексов, демонстрирующих спиновые переходы [12]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Параметры обменного взаимодействия (J , см⁻¹) вычисляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, или BS) [13] с применением формулы, предложенной Ямагучи (Yamaguchi) [14].

Согласно полученным результатам, основным состоянием комплекса **I** ($n = 2$) является минимум на триплетной ППЭ (табл. 1). Спиновая плотность в данном электромере (рис. 2) присутствует на редокс-активном лиганде в анион-радикальной (семихиноновой, или SQ) форме и полициклическом фрагменте X, что позволяет приписать изомеру **1** электронное строение ${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$.

Локализованная на квинтетной ППЭ структура **2** характеризуется наличием трех неспаренных электронов на металлоцентре и отсутствием спиновой плотности в редокс-лиганде. Следовательно, изомер **2** ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$ включает высокоспиновый двухвалентный ион кобальта и нейтральную форму *o*-хинона. Вычисленная разность энергий между основным состоянием комплекса (структура **1**) и структурой **2** (табл. 1) достаточно велика ($\Delta E = 11.5$ ккал·моль⁻¹), что свидетельствует о низкой вероятности реализации терми-

чески инициированного редокс-процесса. Сравнение этой величины с найденной для аналогичного аддукта, содержащего в *o*-бензохиноне углеводородный триангуленовый фрагмент ($\Delta E = 9.1$ ккал моль⁻¹) [7], указывает на дестабилизацию высокоспинового изомера при замене атомов углерода на атомы кремния в полицикле.

Увеличение размера кремниевого триангулена не приводит к изменению относительных энергий изомеров комплексов **I** ($n = 3, 4$): высокоспиновые структуры **4** ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$ и **6** ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$ дестабилизированы по сравнению с электромерами **3** ${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$ и **5** ${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$ более чем на 10 ккал моль⁻¹ (табл. 1). Следовательно, изученные аддукты бис-трифторацетилацетонатов кобальта **I** ($n = 2-4$) будут представлены температурно-инвариантными низкоспиновыми изомерами ${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$. Расчет состояний BS и последующее вычисление параметров обменных взаимодействий указывают на наличие в структурах **1**, **3** и **5** сильного ферромагнитного обмена между неспаренными электронами органического и кремнийорганического фрагментов, способствующих их парамагнетизму (табл. 1). Нарастание числа колец в основании триангуленового полицикла сопровождается ослаблением обмена, что связано с большей делокализацией неспаренных электронов и, как следствие, увеличением расстояния между парамагнитными центрами. Подобная зависимость была обнаружена в углеводородных аналогах [7], однако значения параметров J в аддуктах **I** ($n = 2-4$) в 3–4 раза больше, чем в рассмотренных ранее комплексах.

Компьютерное моделирование смешаннолигандных комплексов **II** ($n = 2-4$) показало, что наиболее устойчивыми формами бис-гексафторацетилацетонатных аддуктов также являются низкоспиновые структуры **7**, **9** и **11**, включающие диамагнитный металлоцентр и семихинон (табл. 1). Большее число электроноакцепторных CF₃-групп в дикетоновом фрагменте, по сравнению с ком-

Таблица 1. Спин (S), полная энергия (E), энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$), относительная энергия (ΔE), значения оператора квадрата спина (S^2) и величина параметра обменных взаимодействий (J) в изомерах аддуктов **I** ($n = 2-4$) и **II** ($n = 2-4$), рассчитанные методом DFT UB3LYP¹⁵/6-311++G(d,p)

Изомер	S	E , ат. ед.	$E_{\text{стаб}}^*$	ΔE	S^2	J , см ⁻¹
			ккал моль ⁻¹			
I ($n = 2$)						
1 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	1	-6792.482119	21.8	0.0	2.111	354
1 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	0	-6792.480369			1.027	
2 _{HS} Co ^{II} -Q-X	2	-6792.463762	10.3	11.5	6.276	-52
2 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	1	-6792.464446			3.389	
I ($n = 3$)						
3 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	3/2	-9390.720448	21.9	0.0	3.954	225
3 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	1/2	-9390.718317			1.879	
4 _{HS} Co ^{II} -Q-X	5/2	-9390.701999	10.3	11.6	9.116	-31
4 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	1/2	-9390.702842			3.238	
I ($n = 4$)						
5 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	2	-12565.969589	21.9	0.0	6.300	151
5 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	1	-12565.967478			3.223	
6 _{HS} Co ^{II} -Q-X	3	-12565.951216	10.4	11.5	12.459	-21
6 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	0	-12565.952069			3.580	
II ($n = 2$)						
7 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	1	-7385.191838	22.6	0.0	2.113	264
7 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	0	-7385.190363			0.888	
8 _{HS} Co ^{II} -Q-X	2	-7385.183573	17.4	5.2	6.122	-6
8 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	1	-7385.183656			3.199	
II ($n = 3$)						
9 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	3/2	-9983.430269	22.8	0.0	3.957	202
9 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	1/2	-9983.428234			1.744	
10 _{HS} Co ^{II} -Q-X	5/2	-9983.421906	17.6	5.2	8.960	-4
10 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	1/2	-9983.422026			3.070	
II ($n = 4$)						
11 _{LS} Co ^{III} -SQ-X	2	-13158.679437	22.7	0.0	6.302	149
11 _{LS} Co ^{III} -SQ-X BS	1	-13158.677299			3.157	
12 _{HS} Co ^{II} -Q-X	3	-13158.671281	17.6	5.1	12.305	-4
12 _{HS} Co ^{II} -Q-X BS	0	-13158.671441			3.415	

* Энергии стабилизации вычислены относительно суммы энергий изолированных молекул дикетоната кобальта(II) и редокс-лиганда.

плексами **I**, ожидаемо [15] приводит к сужению энергетической щели между электромерами. Предсказываемая расчетами дестабилизация высокоспиновых структур _{HS}Co^{II}-Q-X на 5.1–5.2 ккал моль⁻¹ относительно основных состояний

_{LS}Co^{III}-SQ-X указывает на возможность реализации термически инициированных внутримолекулярных переносов электрона в соединениях **II** ($n = 2-4$). Устойчивость высокоспиновых изомеров **8**, **10** и **12** к диссоциации на изолированные молеку-

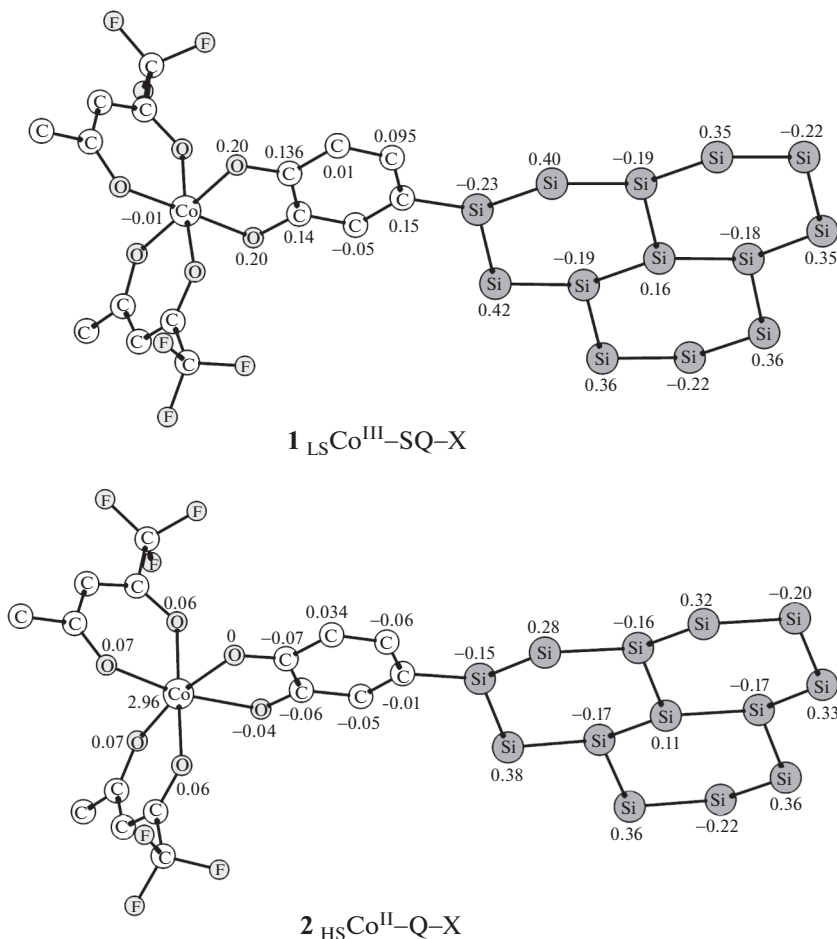


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в изомерах **1** и **2** аддукта **I** ($n = 2$), рассчитанное методом DFT UB3LYP¹⁵/6-311++G(*d,p*). Атомы водорода опущены.

лы (табл. 1) позволяет сделать вывод о завершенности предсказанных редокс-перегруппировок.

Как следует из данных, представленных на рис. 3, размер кремневодородного фрагмента не оказывает значительного влияния на геометрические характеристики в координационном узле и редокс-лиганде соединений **II** ($n = 2-4$).

Переход от аддуктов **I** к полностью фторированным системам **II** сопровождается ослаблением обменных взаимодействий, при этом природа связывания сохраняется. Так, обмен в низкоспиновых структурах носит сильный ферромагнитный характер, в то время как спины неспаренных электронов высокоспиновых изомеров направлены антипараллельно и взаимодействуют слабо (табл. 1). Следовательно, ожидаемые редокс-изомерные взаимопревращения электромеров $LS Co^{III}\text{-SQ-X}$ и $HS Co^{II}\text{-Q-X}$ в аддуктах **II** ($n = 2-4$) будут сопряжены с изменением магнитных свойств, что позволяет рассматривать такие системы в качестве строительных блоков для дизайна элемент-

ной базы устройств молекулярной электроники и спинтроники.

Таким образом, впервые выполненное квантово-химическое исследование смешаннолигандных комплексов, сконструированных на основе дикетонатов кобальта(II) и *o*-бензохинонов, содержащих полициклические кремневодородные радикалы, показало энергетическую предпочтительность изомеров, включающих трехвалентный низкоспиновый ион металла и редокс-лиганд в семихиноновой форме. Подходящая для реализации термически инициированной редокс-изомерной перегруппировки разность энергий между наиболее устойчивой формой комплекса $LS Co^{III}\text{-SQ-X}$ и высокоспиновым электромером $HS Co^{II}\text{-Q-X}$ достигается в бис-гексафторацетилацетонатных системах. Ожидаемые внутримолекулярные спиновые переходы будут сопровождаться изменением магнитных свойств, что делает аддукты **II** ($n = 2-4$) подходящими кандидатами для разработки молекулярных переключателей.

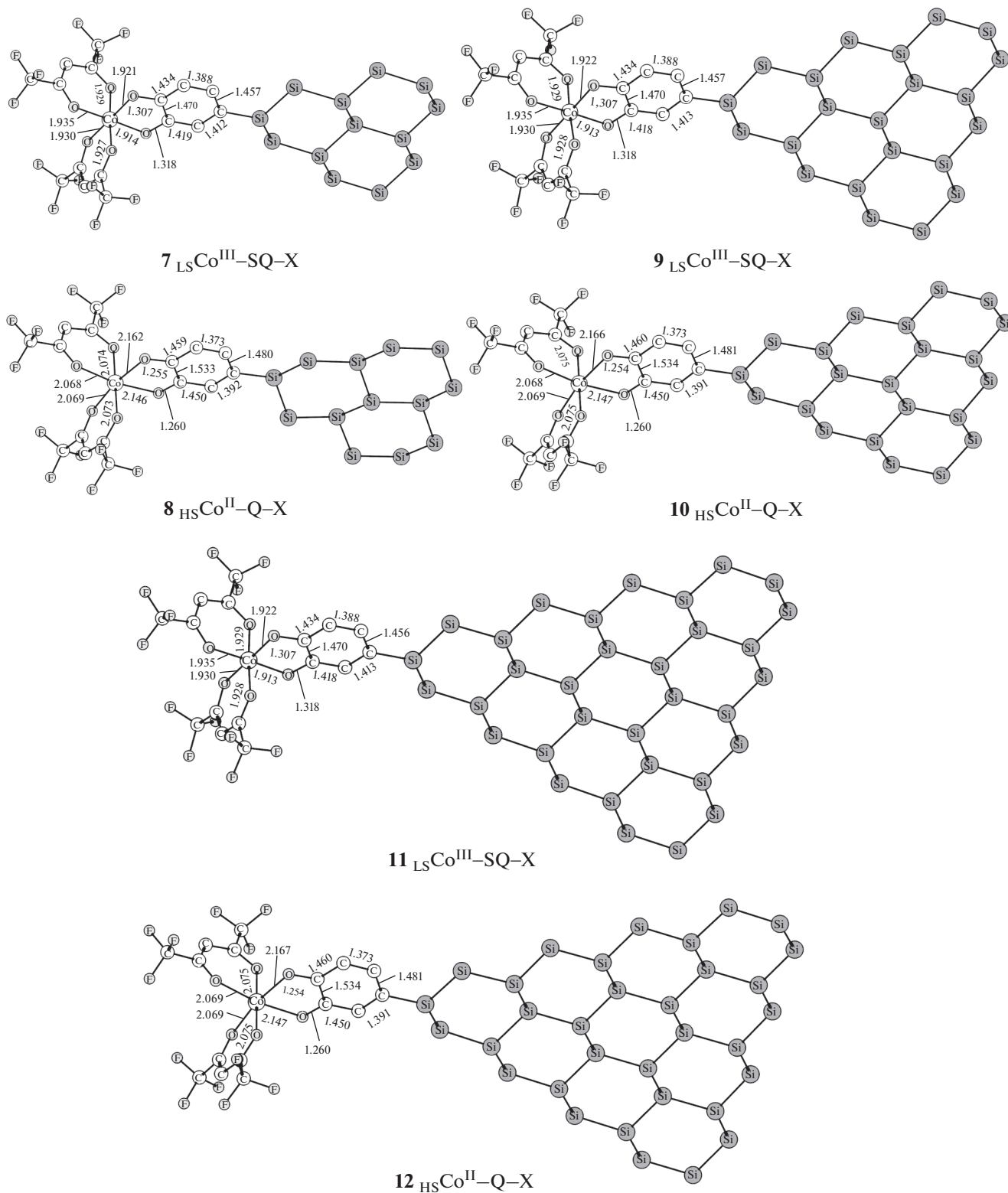


Рис. 3. Геометрические характеристики изомеров 7–12 комплексов II ($n = 2-4$), рассчитанные методом DFT UB3LYP¹⁵/6-311++G(d,p). Длины связей даны в ангстремах. Атомы водорода опущены.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hartman T., Sofer Z.* // ACS Nano. 2019. V. 13. № 8. P. 8566–8576.
2. *Morita Y., Suzuki S., Sato K., Takui T.* // Nat. Chem. 2011. V. 3. P. 197–204.
3. *Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // ДАН. 2013. Т. 448. № 3. С. 301–305.
4. *Ovchinnikov A.A.* // Theor. Chim. Acta. 1978. V. 47. № 4. P. 297–304
5. *Morita Y., Nishida S., Murata T., Moriguchi M., Ueda A., Satoh M., Arifuku K., Sato K., Takui T.* // Nat. Mater. 2011. V. 10. P. 947–951.
6. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Boldyrev A.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 3. P. 1288–1298.
7. *Starikov A.G., Starikova A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Boldyrev A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 740. P. 137073.
8. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23–40.
9. *Старикова А.А., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Болдырев А.И., Минкин В.И.* // ДАН. 2018. Т. 478. № 4. С. 419–424.
10. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Minyaev R.M., Boldyrev A.I.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 44. P. 15948–15956.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.*, Gaussian-16. Revision A. 03. Wallingford: Gaussian, 2016.
12. *Reiher M., Salomon O., Hess B.A.* // Theor. Chem. Acc. 2001. V. 107. № 1. P. 48–55.
13. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737–5743.
14. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamataka S., Okumura M., Yamaguchi K.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343–347.
15. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И.* // ДАН. 2015. Т. 463. № 5. С. 559–562.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF COBALT COMPLEXES WITH *o*-QUINONES MODIFIED WITH SILICON TRIANGULENE DERIVATIVES

Academician of the RAS V. I. Minkin^a, A. A. Starikova^{a, #}, M. G. Chegerev^a, and A. G. Starikov^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

[#]E-mail: aastarikova@sfsedu.ru

Computational modeling [DFT UB3LYP/6-311++G(*d,p*)] of spatial structure, energy parameters and magnetic properties of the adducts of fluorinated bis-diketonates of cobalt(II) with *o*-benzoquinones comprising hydrosilicon triangulene fragments have been performed for the first time. The compounds potentially capable of thermally initiated redox-isomeric rearrangements have been revealed. It has been ascertained that extension of the polycyclic moiety does not exert influence on the energy differences between the electromers, but leads to increasing the total spin of the system. The presence of triangulene radical fragments and exchange interactions provide for paramagnetism of all the studied molecules.

Keywords: cobalt bis-diketonates, *o*-benzoquinone, polycyclic silicon compounds, redox-isomerism, quantum-chemical calculations