

УДК 544.163

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИРАДИКАЛЫ НА ОСНОВЕ АЦЕНОВ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. А. Г. Стариков^{1,*}, М. Г. Чегерев¹, А. А. Старикова¹, академик РАН В. И. Минкин¹Поступило 18.01.2022 г.
После доработки 03.03.2022 г.
Принято к публикации 05.03.2022 г.

Посредством квантово-химических расчетов предсказаны новые органические полиспиновые молекулы, построенные на основе аценов и стабильных радикалов – 1,2,3,5-дителиадиазолила, 1,5-диметил-6-оксо-вердазила и (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила. Среди изученных систем обнаружены тетрарадикалоидные структуры, характеризующиеся антиферромагнитными обменными взаимодействиями между неспаренными электронами радикальных заместителей и ферромагнитным связыванием парамагнитных центров аценов и радикальных групп.

Ключевые слова: ацены, стабильные радикалы, магнитные свойства, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S2686953522020066

Повышенный интерес к органическим полиспиновым молекулам обусловлен широким диапазоном потенциальных областей их применения в молекулярной электронике и спинтронике [1]. Органические радикалы обладают свойствами полупроводников [2], спиновых фильтров [3], активно используются при изучении динамики синглетного расщепления (singlet fission $^1M^* + ^1M \rightarrow 2\ ^3M^*$) [4–6], перспективного механизма кардинального увеличения эффективности солнечных ячеек. В последние годы достигнут значительный прогресс в области синтеза органических ди- и трирадикальных соединений [7–12], определены подходы к стабилизации тетрарадикальных [13, 14] и новых полиспиновых систем, обладающих необычными магнитными свойствами [15–17]. Чрезвычайно привлекательной для поиска подобных молекул представляется структурная платформа полиаценов, отличающихся особенно узкими энергетическими щелями между основными состояниями с замкнутой и открытой электронными оболочками. Недавно были получены производные антрацена и пентацена с различными радикальными группами в качестве заместителей [18–20]. Показано, что введение в ацены стабильных радикалов способствует повышению устойчивости таких структур к фотодеградаци [21] и стабилизации возбужденных триплетных

состояний $^3M^*$, что открывает возможность использования данного класса соединений в устройствах, работающих на механизмах синглетного расщепления [22, 23]. Для практического применения таких систем в органической спинтронике и квантовом компьютеринге [24] необходимо наличие в их молекулах достаточно большого числа парамагнитных центров, создающих предпосылки возникновения квантовой запутанности [25]. Выполненные ранее теоретические исследования аценов показали, что увеличение количества конденсированных колец до 7–8 (в зависимости от использованного приближения) способствует переходу молекул в бирадикалоидное состояние [26, 27]. С целью повышения устойчивости таких конденсированных систем к спонтанной димеризации [6] и выяснения возможности стабилизации на их основе полиспиновых структур с варьируемыми магнитными свойствами нами проведены квантово-химические расчеты соединений **1–3** (рис. 1), центральные фрагменты которых содержат стабильных радикалы: 1,2,3,5-дителиадиазолил (**а**), 1,5-диметил-6-оксо-вердазил (**б**) и (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМРО) (**в**).

Все расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) [28] с использованием программы Gaussian16 [29] в приближении V3LYP/6-311++G(d,p), корректно воспроизводящем свойства полиспиновых систем [14, 30, 31]. Обсуждаемые в работе структуры, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии и состояния с “нарушенной симметрией” (broken symmetry, BS), находились по-

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: agstarikov@sfnu.ru

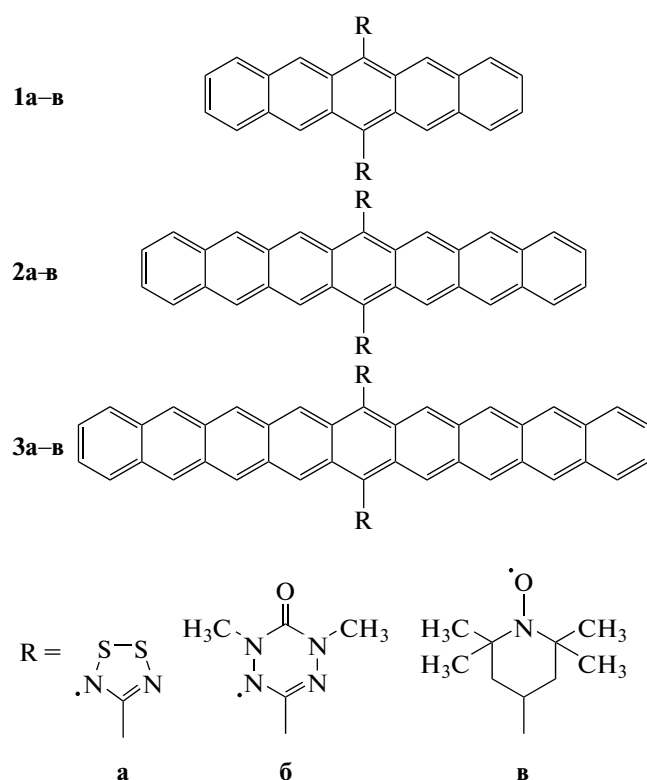


Рис. 1. Объекты исследования.

средством полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений. Характер найденных стационарных точек устанавливался при помощи расчетов матрицы силовых констант.

Таблица 1. Мультиплетность высокоспинового состояния (M) и параметры обменного связывания (J^a , см^{-1}), рассчитанные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Соединение	M	J_1	J_2	J_3
Пентацен	1	–	–	–
1a	3	–10	–	–
1б	3	–14	–	–
1в	3	0	–	–
Гептацен	3	–	–1885	–
2a	5	–23	–1880	46
2б	5	–24	–1912	52
2в	5	3	–1780	3
Нонацен	3	–	–2095	–
3a	5	–24	–1991	45
3б	5	–22	–2104	53
3в	5	–1	–1967	1

^a J пронумерованы в соответствии со схемой 2.

В согласии с результатами проведенных ранее расчетов незамещенных аценов [26] наименьшей полной энергией обладают структуры, соответствующие синглетным состояниям. Увеличение количества конденсированных колец от 5 до 7 переводит такие полициклические системы из состояний с закрытой электронной оболочкой в бирадикалоидные (табл. 1). Дальнейшее удлинение аценовой цепи до 12 конденсированных колец позволяет стабилизировать триплетное основное состояние [32].

Как следует из приведенного на рис. 2 распределения спиновой плотности в соединениях **1a–v**, неспаренные электроны локализованы на радикальных заместителях. Для оценки обменных взаимодействий в найденных структурах использовался подход “нарушенной симметрии” [33] в комбинации с методом обобщенной проекции спина [34] (формализм Гейзенберга, $H = -2\sum J_{ij} S_i S_j$). Вычисленные значения параметра J_1 в пентаценах **1** с дитиадiazолильными (**a**) и вердазильными (**б**) производными (табл. 1) указывают на слабо выраженный антиферромагнитный характер. Обменные взаимодействия в соединении **1в** с радикалом TEMPO отсутствуют.

Увеличение количества конденсированных колец в ацене до семи стабилизирует бирадикалоидное состояние полициклического остова, о чем свидетельствует сильный антиферромагнитный обмен ($J_2 < -1800 \text{ см}^{-1}$) между неспаренными электронами незамещенного гептацена (табл. 1). Введение в данное соединение двух радикальных заместителей увеличивает количество парамагнитных центров до четырех. С учетом симметрии рассматриваемых молекул для вычисления обменных взаимодействий в соединениях **2a–v** требуется нахождение состояний BS с различной ориентацией спинов, представленных на рис. 3. Возможные каналы обмена в таких системах приведены на рис. 4.

Анализ обменных взаимодействий в соединениях **2a–v** (табл. 1) указывает на бирадикалоидное состояние полициклического остова: значения параметра J_2 находятся в диапазоне от -1800 до -1900 см^{-1} . Между неспаренными электронами радикальных групп производных **2a, б** предсказан слабый антиферромагнитный обмен (J_1), аналогичный найденному в случае производных пентацена; в структуре **2в** данный тип взаимодействий отсутствует. Канал обмена между парамагнитными центрами радикалов и π -системой гептацена (J_3) имеет слабый ферромагнитный характер. Значительное удаление спиновой плотности радикала TEMPO от полициклического остова приводит к минимальным значениям обменных параметров J_1 и J_3 в молекуле **2в**. Вычисленные для соединений **3a–v** величины параметров обмен-

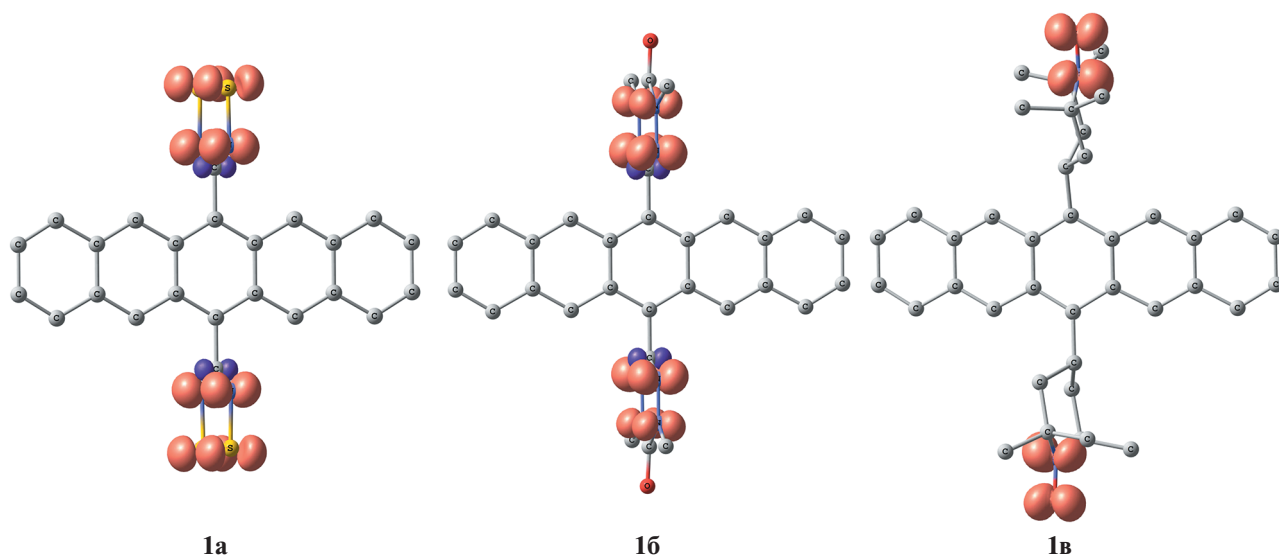


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в соединениях **1a–1v**, рассчитанное методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p).

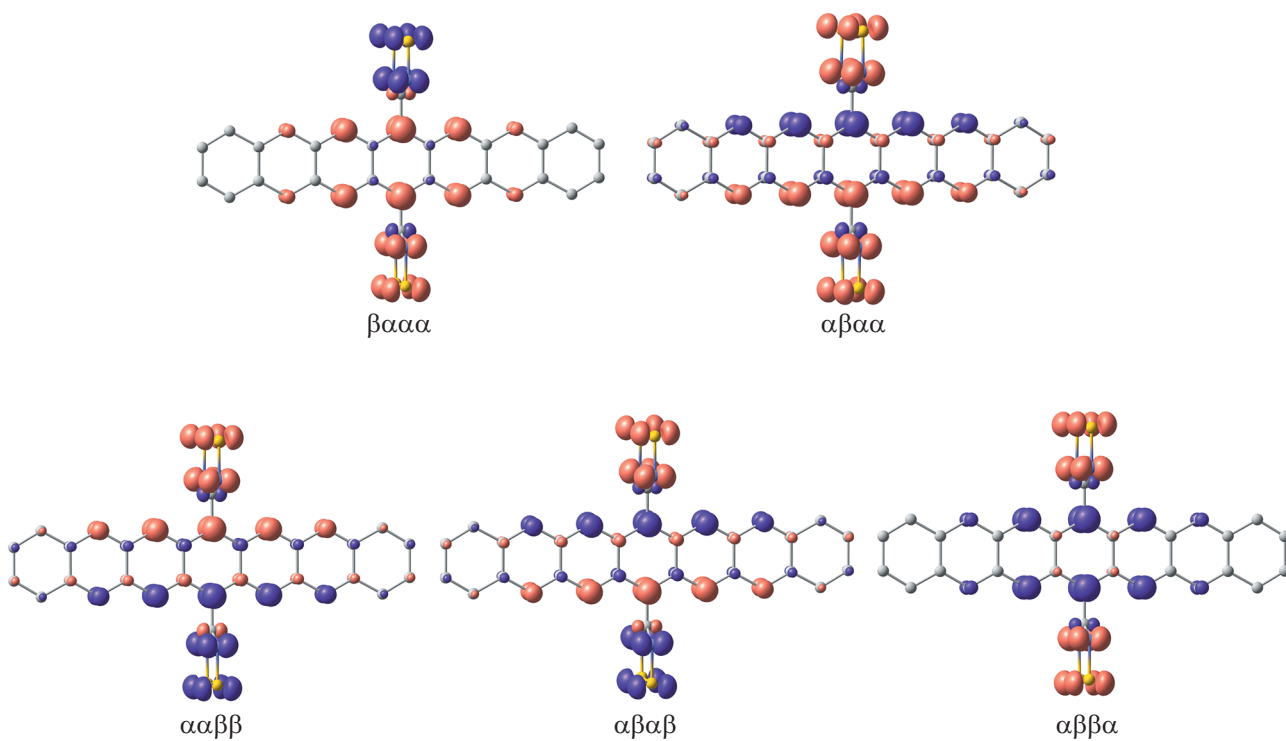


Рис. 3. Типичное распределение спиновой плотности (α – спин вверх, β – спин вниз) в электронных состояниях с “нарушенной симметрией” соединений **2a–v** и **3a–v**, рассчитанное методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p).

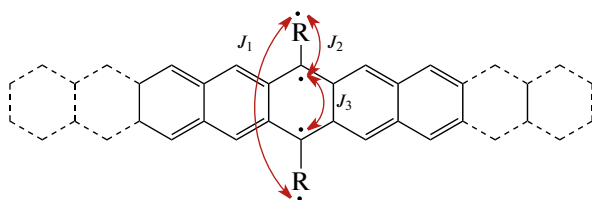


Рис. 4. Схематическое представление ожидаемых каналов обмена в соединениях **2a–v** и **3a–v**.

Таблица 2. Значения эффективного количества неспаренных электронов (N_U) в соединениях **1–3**, вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p)

Соединение	N_U [35]	N_U [36]
1a	2.01	2.00
1б	2.02	2.00
1в	2.01	2.00
2a	2.91	2.88
2б	3.21	3.31
2в	3.25	3.35
3a	3.77	3.87
3б	3.79	3.89
3в	3.83	3.90

на близки к предсказанным в структурах **2a–в** на основе гептацена (табл. 1).

Для количественной оценки способности рассмотренных соединений стабилизироваться в тетрарадикальном (тетрарадикалоидном) состоянии выполнен расчет эффективного числа неспаренных электронов. С этой целью применены два наиболее часто используемых подхода, основанных на анализе натуральных орбиталей низкоспиновых (синглетных) состояний [35, 36]. В соответствии с ожиданиями оба метода предсказывают наличие в соединениях **1a–в** двух неспаренных электронов, что хорошо согласуется с отсутствием спиновой плотности на пентаcene (табл. 2, рис. 2). Увеличение количества конденсированных колец до семи приводит к значениям индексов $N_U = 2.9–3.3$. Следовательно, в соединениях **2a–в** имеется два типа парамагнитных центров: к первому принадлежат неспаренные электроны радикальных групп, а второй обусловлен бирадикалоидным состоянием гептаценового остова. Наибольшие значения эффективного числа неспаренных электронов предсказаны для систем на основе нонацена **3a–с**: вычисленные величины N_U лежат в интервале 3.8–3.9, что близко к ожидаемому в системах с четырьмя парамагнитными центрами.

Таким образом, выполненное методом DFT компьютерное моделирование органических молекул на основе аценов и стабильных радикалов показало, что увеличение количества конденсированных колец от 5 до 9 способствует переходу системы из бирадикалоидного в тетрарадикалоидное состояние. Анализ магнитных свойств соединений **2a, б** и **3a, б** свидетельствует о наличии антиферромагнитных обменных взаимодействий между неспаренными электронами радикалов и ферромагнитного обмена между парамагнитными

центрами аценов и радикальных групп. Предсказанные слабые каналы обмена, различающиеся по природе, позволяют ожидать существование в рассмотренных соединениях спиновой запутанности, что открывает перспективы их использования в органической спинтронике. Развита в работах [18, 19] методология введения различных радикальных групп в молекулы аценов и успешная сборка на металлической подложке нонацена [37] указывают на возможность получения предсказанных тетрарадикалоидных систем.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ratera I., Veciana J.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 303–349.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15165G>
2. *Jousselin-Oba T., Mamada M., Marrot J., Maignan A., Adachi C., Yassar A., Frigoli M.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 9373–9381.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b03488>
3. *Herrmann C., Solomon G.C., Ratner M.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 3682–3684.
<https://doi.org/10.1021/ja910483b>
4. *Zimmerman P.M., Bell F., Casanova D., Head-Gordon M.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 19944–19952.
<https://doi.org/10.1021/ja208431r>
5. *Smith M.B., Michl J.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6891–6936.
<https://doi.org/10.1021/cr1002613>
6. *Berg O., Chronister E.L., Yamashita T., Scott G.W., Sweet R.M., Calabrese J.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2451–2459.
<https://doi.org/10.1021/jp984066g>
7. *Abe M.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 7011–7088.
<https://doi.org/10.1021/cr400056a>
8. *Третьяков Е.В., Овчаренко В.И.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1051–1093.
<https://doi.org/10.1070/RC2009v078n11ABEH004093>
9. *Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V., Gorbu-nov D.E., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Y., Bogomya-kov A.S., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Shundrina I.K., Zaytseva E.V., Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 46. P. 20704–20710.
<https://doi.org/10.1002/anie.202010041>
10. *Slota M., Keerthi A., Myers W.K., Tretyakov E., Baumgarten M., Ardavan A., Sadeghi H., Lambert C.J., Narita A., Müllen K., Bogani L.* // Nature. 2018. V. 557. P. 691–695.
<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0154-7>

11. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Терентьев А.О., Крылов И.Б., Магдесиева Т.В., Мажукин Д.Г., Грицан Н.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 2. RCR5025.
<https://doi.org/10.1070/RCR5025>
12. Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilo-va R.I., Bagryanskaya I.Yu., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 21. P. 8164–8176.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c02938>
13. Gopalakrishna T.Y., Zeng W., Lu X., Wu J. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 2186–2199.
<https://doi.org/10.1039/C7CC09949E>
14. 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. P. 1288–1298.
<https://doi.org/10.1039/C9CP05922A>
15. Тен Ю.А., Трошкова Н.М., Третьяков Е.В. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 7. С. 693–712.
<https://doi.org/10.1070/RCR4923>
16. Чанышев С.В., Корчагин Д.В., Мисочко Е.Я. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 1. С. 39–69.
<https://doi.org/10.1070/RCR4965>
17. Овчаренко В.И., Кузнецова О.В. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1261–1273.
<https://doi.org/10.1070/RCR4981>
18. Chernick E.T., Casillas R., Zirzmeier J., Gardner D.M., Gruber M., Kropp H., Meyer K., Wasielewski M.R., Guldi D.M., Tykwinski R.R. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 2. P. 857–863.
<https://doi.org/10.1021/ja510958k>
19. Ito A., Hinoshita M., Kato K., Teki Y. // Chem. Lett. 2016. V. 45. P. 1324–1326.
<https://doi.org/10.1246/cl.160697>
20. Shimizu A., Ito A., Teki Y. // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 2889–2892.
<https://doi.org/10.1039/C5CC09481J>
21. Kawanaka Y., Shimizu A., Shinada T., Tanaka R., Teki Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 6643–6647.
<https://doi.org/10.1002/anie.201300595>
22. Basel B.S., Hetzer C., Zirzmeier J., Thiel D., Guldi R., Hampel F., Kahnt A., Clark T., Guldi D.M., Tykwinski R.R. // Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 3854–3863.
<https://doi.org/10.1039/C9SC00384C>
23. Karlsson J.K.G., Atahan A., Harriman A., Tkachenko N.V., Ward A.D., Schaberle F.A., Serpa C., Arnaut L.G. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 1184–1197.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09961>
24. Anthony J.E. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 5028–5048.
<https://doi.org/10.1021/cr050966z>
25. Teki Y., Toichi T., Nakajima S. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 2329–2336.
<https://doi.org/10.1002/chem.200500981>
26. Bendikov M., Duong H.M., Starkey K., Houk K.N., Carter E.A., Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7416–7417.
<https://doi.org/10.1021/ja048919w>
27. Gao X., Hodgson J.L., Jiang D., Zhang S.B., Nagase S., Miller G.P., Chen Z. // Org. Lett. 2011. V. 13. P. 3316–3319.
<https://doi.org/10.1021/ol201004u>
28. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
29. 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., 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 T., 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.
30. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 30. P. 6562–6570.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02794>
31. Старикова А.А., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Болдырев А.И., Минкин В.И. // ДАН. 2018. Т. 478. № 4. С. 419–424.
<https://doi.org/10.7868/S0869565218040096>
32. Yang Y., Davidson E.R., Yang W. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2016. V. 113. P. E5098–E5107.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1606021113>
33. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737–5743.
<https://doi.org/10.1063/1.440939>
34. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamanaoka S., Okumura M., Yamaguchi K. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343–347.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.023>
35. Head-Gordon M. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 508–511.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00422-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00422-6)
36. Staroverov V.N., Davidson E.R. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 161–168.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01088-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01088-5)
37. Tönshoff C., Bettinger H.F. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 3193–3212.
<https://doi.org/10.1002/chem.202003112>

ORGANIC POLYRADICALS BASED ON ACENES. COMPUTATIONAL MODELING

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

^a *Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation*

[#] *E-mail: agstarikov@sfedu.ru*

New organic polypyrrole molecules constructed on the basis of acenes and stable radicals (1,2,3,5-dithiadiazolyl, 1,5-dimethyl-6-oxo-verdazyl and (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) were predicted by means of quantum-chemical calculations. Among the studied tetraradical systems, the structures characterized by antiferromagnetic exchange interactions between the unpaired electrons of the radical substituents and ferromagnetic coupling of paramagnetic centers of the acenes and radical groups were revealed.

Keywords: acenes, stable radicals, magnetic properties, quantum-chemical calculations