

УДК 541.67

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С 5,6-бис(САЛИЦИЛИДЕНИМИНО)-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

© 2019 г. А. Г. Стариakov¹, А. А. Старикова^{1, *}, М. Г. Чегерев¹, В. И. Минкин¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: alstar@ipoc.sfedu.ru

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

После доработки 17.08.2018 г.

Принята к публикации 24.08.2018 г.

Проведено квантово-химическое моделирование (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) биядерных гомо- и гетерометаллических комплексов Fe и Co, сконструированных на основе 5,6-бис(салицилиден-имино)-1,10-фенантролинового лиганда и двух молекул дипиридила. Показано, что магнитные свойства таких соединений могут переключаться в результате протекания термически наведенного спин-кроссовера на ионах кобальта. Предсказанные энергетические и магнитные характеристики изомеров изученных систем позволяют рассматривать их в качестве перспективных молекулярных переключателей.

Ключевые слова: комплексы железа, комплексы кобальта, спин-кроссовер, магнитные свойства, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.1134/S0132344X19020087

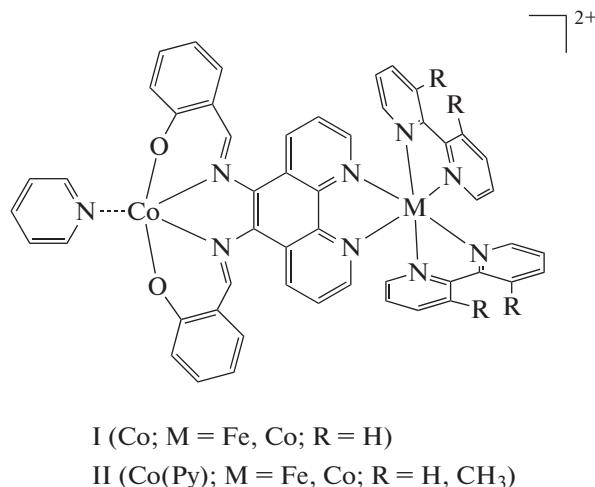
Спин-кроссовер (СКО) – детально изученный эффект, приводящий к проявлению координационными соединениями переходных металлов магнитно-активных свойств [1]. На молекулярном уровне он заключается в изменении спинового состояния металлоцентра, вызванном воздействием температуры, давления, облучения или магнитного поля. Использование механизма СКО в качестве движущей силы, приводящей к переключению спиновых состояний комплексов переходных металлов – одно из активно развиваемых направлений в координационной химии [2–5]. Комплексы, демонстрирующие такое поведение, могут найти применение при разработке молекулярных переключателей и памяти с магнитной функцией отклика, сенсоров и устройств отображения информации, квантовых битов [6–8].

Наиболее широкий класс соединений, восприимчивых к СКО перегруппировкам, представлен псевдооктаэдрическими комплексами

двуихвалентного железа с N-донорными лиганда-ми [9–11]. Менее изучены кобальтовые системы, в которых подходящая для реализации СКО сила поля лигандов достигается в молекулах с пентакоординированным центральным атомом, типичным примером которых являются моноаддукты бис-салицилиденимиинатов Co(II) с азотсодержащими основаниями [12–15], а также в комплексах с шестью донорными атомами азота [16–20].

Выполненные ранее теоретические исследова-ния биядерных координационных соединений, претерпевающих СКО переходы, показали перспективность таких систем при разработке элементной базы устройств молекулярной электроники и спинtronики [21, 22]. В настоящей работе посредством квантово-химического моделирова-ния исследованы смешанолигандные биядерные комплексы I (Co; M = Fe, Co; R = H) и II (Co(Py); M = Fe, Co; R = H, CH₃) с 5,6-бис(салицилиден-имино)-1,10-фенантролином [23], в которых ко-

ординационные узлы металлов М достроены молекулами дипиридила.



МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 09 [24] методом теории функционала плотности (**DFT**) с использованием функционала UTPSSh [25, 26] и расширенного базиса 6-311++G(d,p), корректно воспроизводящих энергетические характеристики СКО в катионных комплексах [27–31]. Согласно полученным в данном приближении результатам, спиновые переходы ожидаются на ионе Fe²⁺ при $\Delta E_{\text{HS}-\text{LS}} < 11$ ккал/моль [27, 28] и на Co²⁺ при $\Delta E_{\text{HS}-\text{LS}} < 5$ ккал/моль [29, 30]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (**ППЭ**) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного взаимодействия (J , см⁻¹) проводили в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry – **BS**) [32] с использованием формулы Ямагучи [33] посредством расчета всех возможных спиновых состояний. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки характера и силы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и принципиальной возможности протекания СКО на ионах железа и кобальта, связанных дипиридильными лигандами, изучены модельные системы I (Co; M = Fe, Co; R = H), не содержащие координированной молекулы пиридина (рис. 1). Как следует из результатов расчетов, раз-

ность энергий между изомерами ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$ и ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$, различающимися спиновыми состояниями иона железа, превышает 11 ккал/моль (табл. 1), что не позволяет ожидать СКО перегруппировки. В гомометаллическом комплексе I (Co; M = Co; R = H) электронно-возбужденная структура ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}$ и основное состояние ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}$ практически изоэнергетичны ($\Delta E_{\text{HS}-\text{LS}} = 0.5$ ккал/моль). Следовательно, оба изомера обсуждаемого соединения могут сосуществовать в равновесии. Предсказанное слабое антиферромагнитное связывание в высокоспиновом электромере и отсутствие обменных взаимодействий между металлоцентрами в структуре ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}$ свидетельствуют о парамагнетизме комплекса в широком диапазоне температур. Таким образом, соединение I (Co; M = Co; R = H) может представлять интерес как основа молекулярного переключателя с магнитной функцией отклика.

Существенная дестабилизация структуры ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$ с высокоспиновым ионом железа относительно низкоспинового изомера ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-{}_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$ побудила изучить комплексы, включающие в качестве вспомогательных лигандов производные дипиридила с метильными заместителями в положениях 3, 3'. Ождалось, что создаваемые CH₃-группами стерические препятствия при формировании комплекса приведут к понижению силы поля лигандов и реализации СКО на ионе Fe²⁺. Другим направлением модификации модельных соединений I стала координация молекул пиридина, способная обеспечить протека-

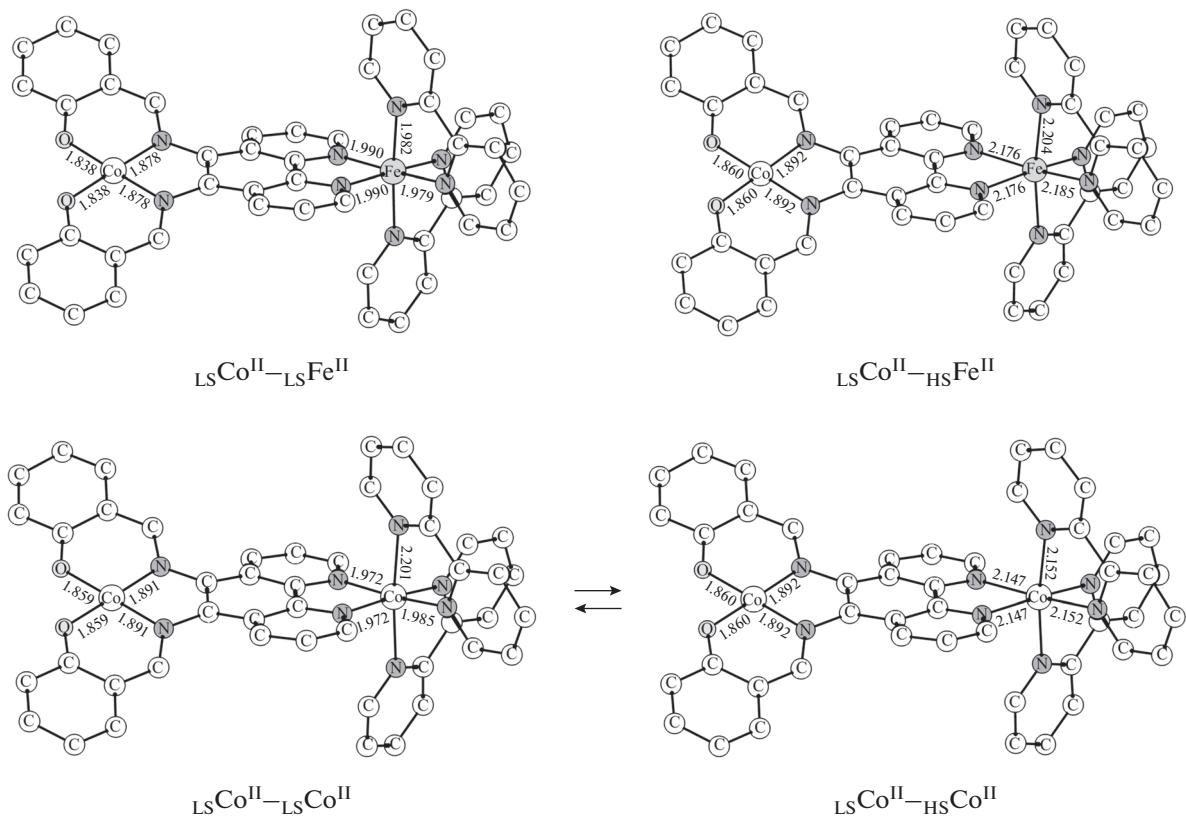


Рис. 1. Оптимизированные геометрии изомеров комплексов I (Co; M = Fe, Co; R = H), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Здесь и далее атомы водорода опущены для ясности, длины связей даны в ангстремах, стрелками показан возможный СКО переход, все структуры имеют заряд +2.

ние СКО в *bis*-салицилиденовом фрагменте [12–15, 35].

Анализ вычисленных длин связей в аддукте II (Co(Py); M = Fe; R = CH₃) показал увеличение расстояний Fe–N в структурах _{LS}Co^{II}(Py)–_{LS}Fe^{II} и _{HS}Co^{II}(Py)–_{LS}Fe^{II}, приводящее к понижению относительной устойчивости изомеров (рис. 2, табл. 1). Эти изменения способствуют сокращению (по сравнению с комплексом I (Co; M = Fe; R = H)) разностей энергий между электромерами, содержащими ионы железа в различных спиновых состояниях, однако полученные величины (12.6 и 17.5 ккал/моль) по-прежнему не достигают значений, характерных для термически инициированных спиновых переходов на ионах Fe²⁺. В то же время разность энергий между структурами _{LS}Co^{II}(Py)–_{LS}Fe^{II} и _{HS}Co^{II}(Py)–_{LS}Fe^{II} (3.3 ккал/моль) позволяет ожидать протекание СКО на ионе кобальта (рис. 2). Высокоспиновая форма комплекса _{HS}Co^{II}(Py)–_{HS}Fe^{II} располагается на 4.9 ккал/моль выше по энергии изомера _{LS}Co^{II}(Py)–_{HS}Fe^{II}, что указывает на возможность второго спинового перехода в *bis*-салицилиденовом фрагменте аддукта II (Co(Py); M = Fe; R =

= CH₃). Однако дестабилизация обсуждаемых электромеров относительно основного состояния ставит под сомнение их формирование.

С целью поиска соединения, способного демонстрировать СКО на двух металлоцентрах, исследован комплекс II (Co(Py); M = Co; R = H). Согласно результатам квантово-химических расчетов, разницы энергии изомеров, содержащих ионы металлов в различных спиновых состояниях, лежат в интервале 0.8–5.7 ккал/моль (табл. 1). Это дает основание ожидать протекания СКО перегруппировок на всех кобальтовых центрах (рис. 3). Расчеты состояний BS и последующий анализ обменных взаимодействий указывают на слабый ферромагнитный обмен ($J = 1–3 \text{ см}^{-1}$) между неспаренными электронами металлов (табл. 1). Ожидаемые синхронизированные спиновые переходы в *bis*-салицилиденовом фрагменте (_{LS}Co^{II}(Py)–_{LS}Co^{II} \rightleftharpoons _{HS}Co^{II}(Py)–_{LS}Co^{II} и _{LS}Co^{II}(Py)–_{HS}Co^{II} \rightleftharpoons _{HS}Co^{II}(Py)–_{HS}Co^{II}) и в противоположной части молекулы (_{LS}Co^{II}(Py)–_{LS}Co^{II} \rightleftharpoons _{LS}Co^{II}(Py)–_{HS}Co^{II} и _{HS}Co^{II}(Py)–_{LS}Co^{II} \rightleftharpoons _{HS}Co^{II}(Py)–_{HS}Co^{II}), сопровождающиеся изменением спина системы с $S = 2/2$ до $S = 6/2$, а также парамагнетизм всех

Таблица 1. Спин (S), полная энергия ($E_{\text{полн}}$), относительная энергия (ΔE), значения оператора квадрата спина (S^2), спиновая плотность на ионе кобальта в *bis*-салицилиденовом фрагменте (q_s^{Co}) и ионе металла М в октаэдрическом окружении (q_s^{M}), величина параметра обменных взаимодействий (J) в изомерах комплексов I (Co; М = Fe, Co; R = H) и II (Co(Py); М = Fe, Co; R = H, CH₃), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

Структура	S	$E_{\text{полн}}$, ат. ед.	ΔE^* , ккал/моль	S^2	q_s^{Co}	q_s^{M}	$J, \text{см}^{-1}$
I (Co; М = Fe; R = H)							
LS ^{Co^{II}} —LS ^{Fe^{II}}	1/2	−5007.64903	0.0	0.773	1.07	0.00	
LS ^{Co^{II}} —HS ^{Fe^{II}}	5/2	−5007.62467	17.8	8.800	1.07	3.75	−6
LS ^{Co^{II}} —HS ^{Fe^{II}} BS	3/2	−5007.62478		4.789			
I (Co; М = Co; R = H)							
LS ^{Co^{II}} —LS ^{Co^{II}}	2/2	−5126.67374	0.0	2.020	1.00	0.89	0
LS ^{Co^{II}} —LS ^{Co^{II}} BS	0	−5126.67374		1.021			
LS ^{Co^{II}} —HS ^{Co^{II}}	4/2	−5126.67293	0.5	6.021	1.00	2.25	1
LS ^{Co^{II}} —HS ^{Co^{II}} BS	2/2	−5126.67293		3.021			
II (Co(Py); М = Fe; R = CH ₃)							
LS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Fe^{II}}	1/2	−5413.34042	0.0	0.764	0.84	0.00	
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Fe^{II}}	5/2	−5413.32035	12.6	8.789	0.83	3.41	2
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Fe^{II}} BS	3/2	−5413.32032		4.787			
HS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Fe^{II}}	3/2	−5413.33253	3.3	3.768	2.55	0.00	
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Fe^{II}}	7/2	−5413.31252	17.5	15.793	2.55	3.43	0
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Fe^{II}} BS	1/2	−5413.31251		3.791			
II (Co(Py); М = Co; R = H)							
LS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}}	2/2	−5375.06589	0.0	2.025	0.85	0.89	1
LS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}} BS	0	−5375.06589		1.024			
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}}	4/2	−5375.06469	0.8	6.025	0.83	2.41	2
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}} BS	2/2	−5375.06466		3.028			
HS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}}	4/2	−5375.05819	4.8	6.029	2.55	0.90	3
HS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}} BS	2/2	−5375.05815		3.028			
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}}	6/2	−5375.05687	5.7	12.029	2.55	2.45	3
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}} BS	0	−5375.05676		3.028			
II (Co(Py); М = Co; R = CH ₃)							
LS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}}	2/2	−5532.36833	0.0	2.024	0.86	0.88	15
LS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}} BS	0	−5532.36827		1.024			
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}}	4/2	−5532.36564	1.7	6.025	0.85	2.33	2
LS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}} BS	2/2	−5532.36562		3.023			
HS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}}	4/2	−5532.36058	4.9	6.029	2.55	0.89	8
HS ^{Co^{II}} (Py)−LS ^{Co^{II}} BS	2/2	−5532.36048		3.028			
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}}	6/2	−5532.35590	7.8	12.026	2.55	2.39	15
HS ^{Co^{II}} (Py)−HS ^{Co^{II}} BS	0	−5532.35530		3.028			

* ΔE рассчитаны относительно наиболее устойчивого изомера комплекса.

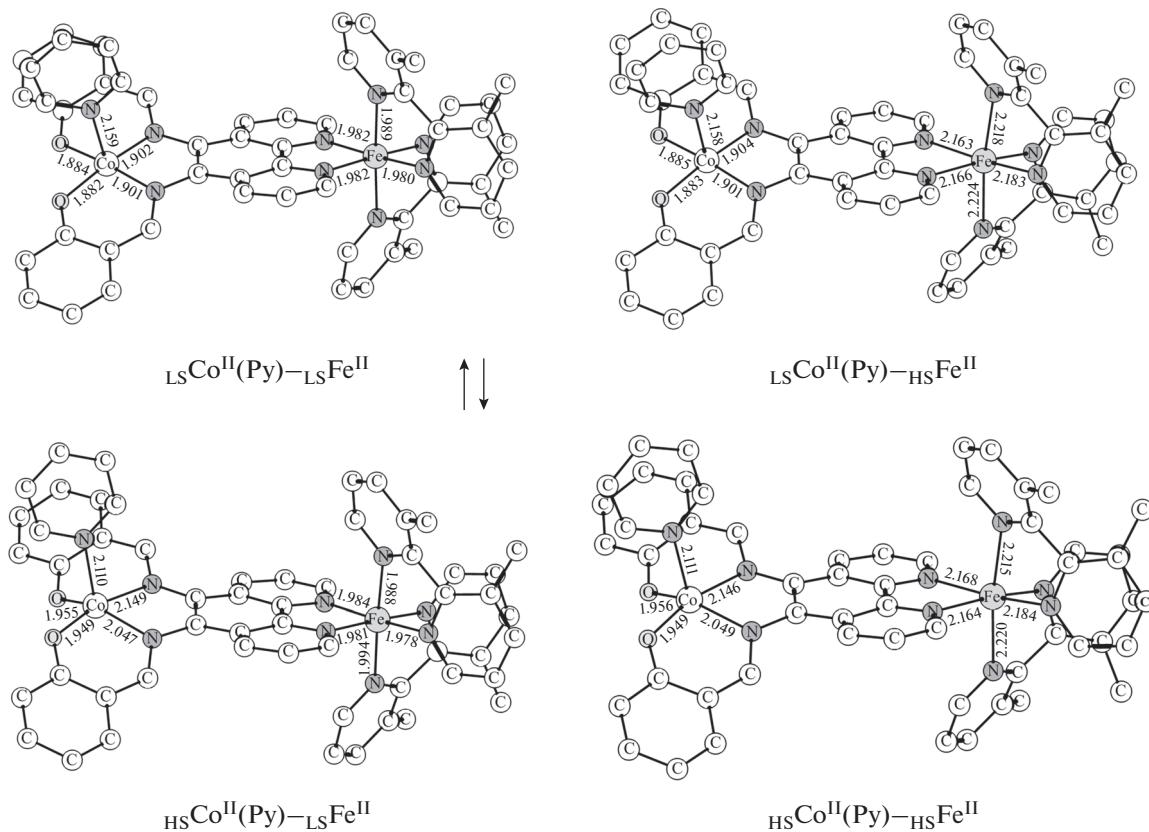


Рис. 2. Оптимизированные геометрии изомеров комплексов II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Fe}$; $\text{R} = \text{CH}_3$), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p).

электромерных форм в широком диапазоне температур позволяют рассматривать аддукт II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{H}$) в качестве перспективного молекулярного переключателя.

Теоретическое рассмотрение биядерного комплекса кобальта II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{CH}_3$), включающего молекулы 3,3'-диметил-2,2'-дипридила, показало, что, как и в соединении II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{H}$), оба металлоцентра способны претерпевать спиновые переходы в результате спин-кроссовера (рис. 4). Согласно вычисленным геометрическим характеристикам, алкильные заместители в пиридиновых кольцах способствуют удлинению связей Со–донорный атом вспомогательных лигандов, в то время как расстояния между металлоцентром и атомом азота фенантролинового фрагмента сокращаются. Предсказываемое увеличение разностей энергий между электромерами, а также незначительное усиление ферромагнитных взаимодействий (табл. 1) по сравнению с описанным выше аддуктом, не содержащим метильные группы, не будут препятствовать вовлечению всех форм комплекса в синхронизированные спиновые переходы и проявлению им свойств молекулярного переключателя.

Таким образом, на основе данных квантово-химических расчетов (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) биядерных гомо- и гетерометаллических комплексов железа и кобальта с 5,6-бис(алициклическим)–1,10-фенантролином показана возможность управления энергетическими и магнитными характеристиками электромеров изученных координационных соединений посредством модификации природы металла и координации дополнительного азотсодержащего основания. В соединениях I (Co ; $\text{M} = \text{Fe}$, Co ; $\text{R} = \text{H}$) переключение спиновых состояний ожидается только на ионах кобальта в октаэдрическом окружении, формируемом атомами азота фенантролинового фрагмента и дипридилов. Координация пиридина к иону кобальта в бис-алициклической части комплекса способствует реализации СКО. Независимо от присутствия в бидентатных лигандах метильных групп (аддукт II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Fe}$; $\text{R} = \text{CH}_3$)), разность энергий изомеров с высокими и низкими спиновыми ионами Fe^{2+} превышает значения, позволяющие ожидать спиновые переходы на этом ионе металла. Парамагнетизм всех изомеров гомометаллических комплексов кобальта II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{H}$) и II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{CH}_3$), а также возможные синхронизированные спиновые пере-

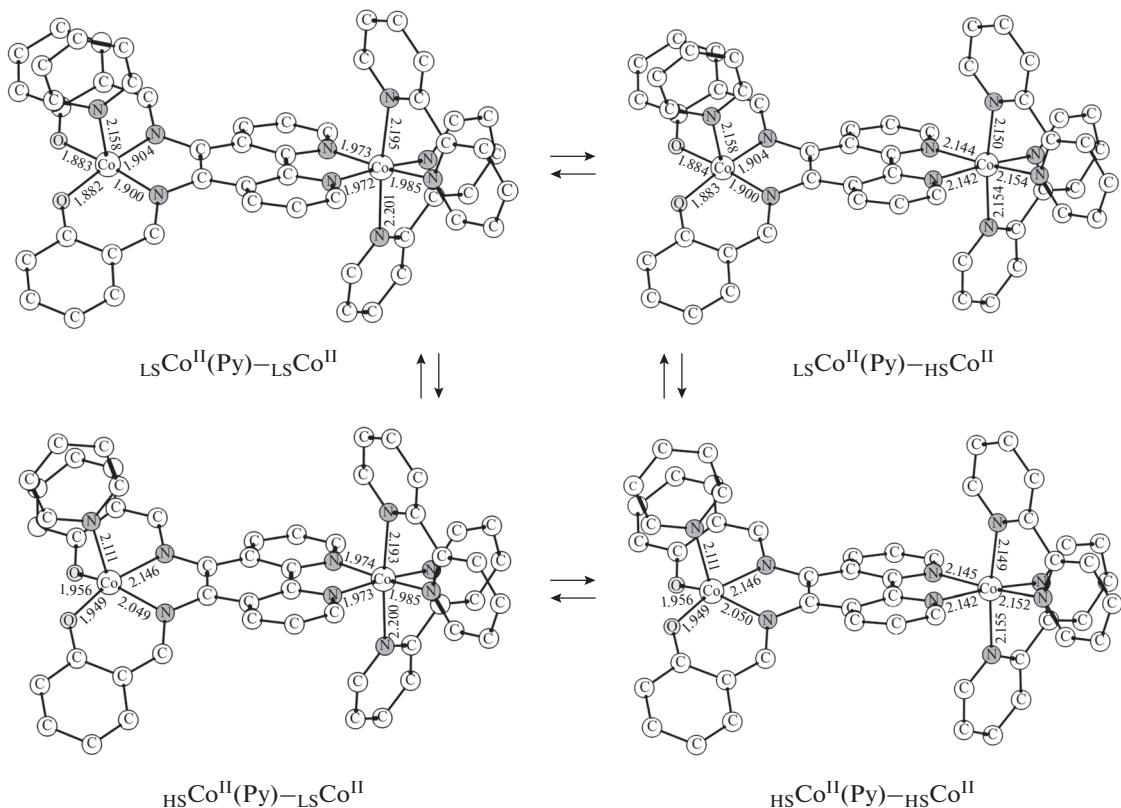


Рис. 3. Оптимизированные геометрии изомеров комплексов II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{H}$), рассчитанные методом DFT UTPSSh-6-311++G(d,p).

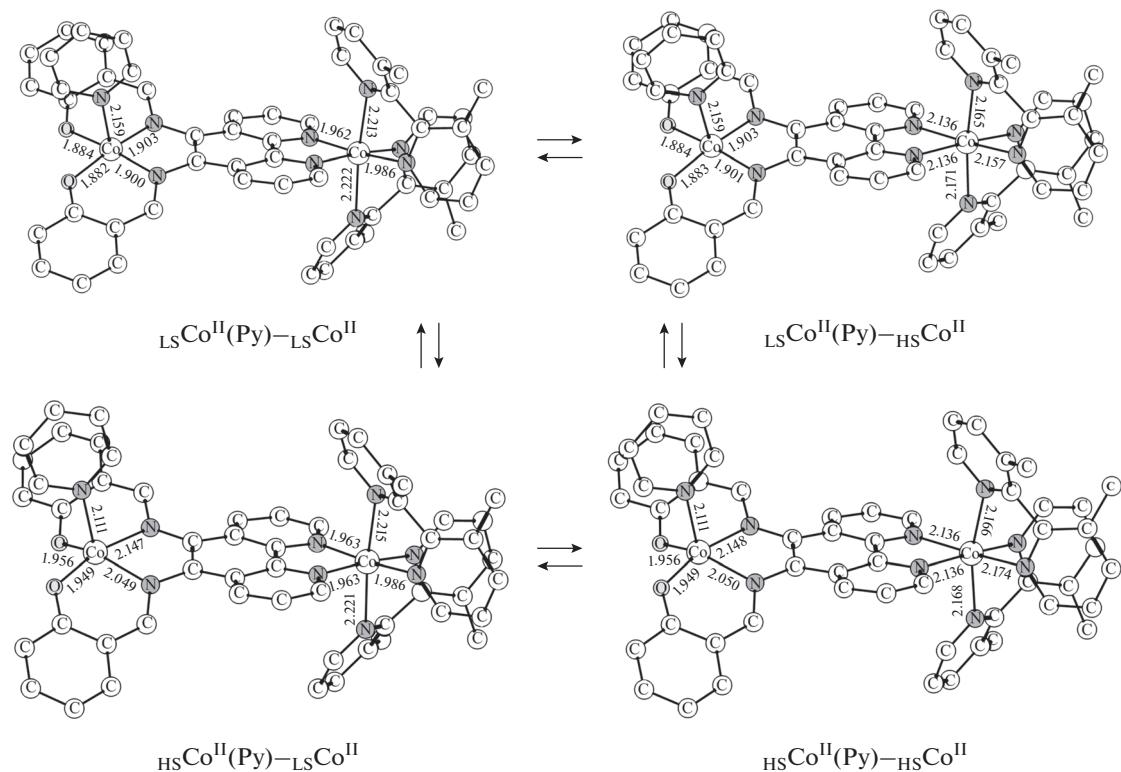


Рис. 4. Оптимизированные геометрии изомеров комплексов II ($\text{Co}(\text{Py})$; $\text{M} = \text{Co}$; $\text{R} = \text{CH}_3$), рассчитанные методом DFT UTPSSh-6-311++G(d,p).

ходы и варьируемые в широком диапазоне спино-вые состояния системы дают основания рассматривать эти соединения в качестве эффективных молекулярных переключателей с магнитной функцией отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00573).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin crossover in transition metal compounds I: Topics in current chemistry. V. 233 / Eds Gutlich P., Goodwin H.A. Berlin: Springer, 2004. 341 p.
2. Functional Metallosupramolecular Materials / Eds Hardy J., Schacher F. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. P. 290.
3. Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity / Eds Swart M., Costas M. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. 448 p.
4. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
5. Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 17.
6. Magnetism: molecules to materials II: molecule-based materials / Eds Miller J.S., Drillon M. N.Y.: Wiley-VCH, 2001. 489 p.
7. Leuenberger M.N., Loss D. // Nature. 2001. V. 410. P. 789.
8. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 564 p.
9. Hauser A., Enachescu C., Daku M.L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. № 13–14. P. 1642.
10. Bousseksou A., Molnár G., Real J.A., Tanaka K. Spin crossover and photomagnetism in dinuclear iron(II) compounds // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 13–14. P. 1822.
11. Halcrow M.A. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523.
12. Murray K.S., Sheahan R.M. // Dalton. Trans. 1976. V. 11. P. 999.
13. Kennedy B.J., Fallon G.D., Gatehouse B.M.K.C., Murray K.S. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 5. P. 580.
14. Koenig E., Ritter G., Dengler J. et al. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 9. P. 1757.
15. Min K.S., Arthur J., Shum W.W. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 11. P. 4593.
16. Sieber R., Decurtins S., Stoeckli-Evans H. et al. // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. № 2. P. 361.
17. Zerara M., Hauser A. // Chem. Phys. Chem. 2004. V. 5. № 3. P. 395.
18. Krivokapic I., Zerara M., Daku M.L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 3–4. P. 364.
19. Voloshin Ya.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 34. P. 5401.
20. Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 12. P. 5827.
21. Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 30. P. 12103.
22. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 11. С. 650. (Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 718. doi 10.1134/S1070328417110094).
23. Komatsuzaki N., Hameda Y., Goto M. et al. // Chem. Lett. 1999. V. 28. № 4. P. 327.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-09. Revision E. 01. Wallingford: Gaussian, 2013.
25. Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
26. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12129.
27. Bannwarth A., Schmidt S.O., Peters G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. № 16. P. 2776.
28. Cirera J., Paesani F. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 15. P. 8194.
29. Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 3. С. 300.
30. Starikova A.A., Chegrev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I. // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1124. P. 15.
31. Старикова А.А., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 229. (Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 483. doi 10.1134/S1070328418080079).
32. Noddeman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737.
33. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343.
34. Chemcraft, version 1.7, 2013: <http://www.chemcraft-prog.com>.
35. Starikov A.G., Minkin V.I., Starikova A.A. // Struct. Chem. 2014. V. 25. № 6. P. 1865.