УДК 541.49:541.67:546.72:546.73

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Fe/Co КОМПЛЕКСАХ с бис-ПИРОКАТЕХИНОВЫМ МОСТИКОВЫМ ЛИГАНДОМ

© 2021 г. М. Г. Чегерев^{1, *}, А. Г. Стариков¹, А. А. Старикова¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия *e-mail: mchegerev@sfedu.ru Поступила в редакцию 16.02.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 01.03.2021 г.

С применением метода теории функционала плотности (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) проведено компьютерное моделирование пространственного и электронного строения, энергетических характеристик и магнитных свойств биметаллических комплексов железа и кобальта с 9,10-диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7-тетрагидроксиантраценом и терминальными *mpuc*(2-пиридилметил)аминовыми основаниями. Показано, что выбранный тетрадентатный редокс-лиганд является перспективным прекурсором для получения магнитно-активных соединений. Расчеты позволили установить зависимость между относительными энергиями электронных изомеров комплексов и строением вспомогательных N-донорных фрагментов. Выявлены координационные соединения, склонные к проявлению спиновых переходов, сопровождающихся изменением магнитных свойств.

Ключевые слова: железо, кобальт, *трис*(2-пиридилметил)амин, редокс-активный лиганд, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X21090012

Координационные соединения металлов с редокс-активными лигандами привлекают повышенное внимание со стороны химиков и материаловедов благодаря их потенциальному применению в качестве основы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1–10]. При условии рационального выбора структурных компонентов такие молекулы могут проявлять обратимые взаимопревращения между электронными изомерами (электромерами [11]) с различными магнитными свойствами. Особый интерес представляют полистабильные соединения, которые могут переключаться между тремя и более электромерными формами [12–19], что открывает возможности их использования в системах хранения данных высокой плотности или для выполнения сложных логических операций.

К широко изученным механизмам переключения спиновых состояний комплексов относят спин-кроссовер (СКО) [20, 21], обусловленный перегруппировкой электронов внутри валентной оболочки координированного иона металла, и редокс-изомерию, или валентную таутомерию (ВТ) [22–24] – внутримолекулярный электронный перенос между металлоцентром и редокс-активным лигандом. СКО наиболее часто встречается в комплексах железа в координационном окружении N_6 или N_4O_2 [25, 26] и сопровождается переходами иона металла между низкоспиновым (low-spin – LS) и высокоспиновым (high-spin – HS) состояниями. В свою очередь, в ВТ системах, классическими примерами которых являются *о*-бензохиноновые комплексы кобальта [8, 22, 27, 28], происходит превращение низкоспинового электромера, содержащего _{LS}Co^{III} и дианионную катехолатную (Cat) форму редокс-лиганда, в высокоспиновый _{HS}Co^{II}SQ изомер (SQ = анион-радикальная семихиноновая форма *о*-бензохинона). Биядерные металлокомплексы демонстрируют частичные, одно- или двухступенчатые СКО/ВТ перегруппировки [14].

Распространенным типом координационных соединений с редокс-лигандами являются солеподобные катионные комплексы металлов, содержащие *о*-бензохиноновое производное и вспомогательные тетрадентатные азотсодержащие основания [29–37]. Согласно теоретическим [29, 38–42] и экспериментальным [30–37] данным, построенные таким образом моно- и биядерные системы способны проявлять спиновые переходы в результате реализации ВТ и/или СКО. Установлено, что возможность протекания перегруппировок, приводящих к изменению магнитных свойств, и их характер определяются природой металлоцентра (Fe/Co), строением редокс-активного лиганда и типом азотсодержащего основания.

9,10-Диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7тетрагидроксиантрацен (L) — синтетически доступный, но относительно мало изученный *бис*-пирокатехиновый лиганд. Известны октауранатные клеточные комплексы [43], а также соединения марганца(III) [44] и платины(II) [45] на основе лиганда L. Paнee [46, 47] при теоретическом изучении биядерных аддуктов дикетонатов кобальта с ди-*о*-хиноном L была показана возможность реализации двухступенчатой BT, сопровождающейся переключением спиновых состояний. В настоящей работе с целью расширения круга магнитноактивных соединений выполнено компьютерное моделирование биметаллических (Fe–Fe и Fe–Co) комплексов с тетрагидроксиантраценом L, в кото-

рых в качестве вспомогательных терминальных фрагментов выступили *трис*(2-пиридилметил)аминовые (**Тра**) основания (Me_n Tpa, n = 0, 2). Гексафторфосфатные анионы выбраны ввиду их широкого использования при получении подобных солеобразных о-бензохиноновых комплексов с тетрадентатными N-донорными лигандами. Изучено электронное строение, рассчитаны геометрические, энергетические и магнитные характеристики представленных на схеме 1 соединений I-IV (M = Fe, Co; R = H, CH₃), исследована возможность реализации в них спиновых переходов. Для выяснения роли внешнесферных противоионов рассмотрены также металлсодержащие дикатионные фрагменты целевых комплексов I'-IV' (M = Fe, Co; R = H, CH₃) общей формулы $[FeM(Me_nTpa)_2(L)]^{2+}$ (M = Fe, Co; n = 0, 2).



I (M = Fe; R = H); II (M = Fe; R = CH₃); III (M = Co; R = H); IV (M = Co; R = CH₃)

Схема 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [48] методом теории функционала плотности (**DFT**) с использованием функционала UTPSSh [49, 50] и расширенного базиса 6-311++G(d,p), сочетание которых корректно воспроизводит энергетические и магнитные характеристики комплексов, проявляющих механизмы магнитной бистабильности [14, 30, 38, 51– 56]. Согласно полученным в данном приближении результатам расчетов экспериментально изученных соединений кобальта и железа, спиновые переходы реализуются при $\Delta E_{\rm HS-LS} < 10$ ккал/моль. Положение и ориентация гексафторфосфатных противоионов в комплексах I–IV взяты из данных РСА структурно сходных соединений [14]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции и расчетом силовых констант. Вычисление параметров обменного взаимодействия (J, см⁻¹) осуществляли в рамках формализма "нарушенной симметрии" (broken symmetry, **BS**) [57] с использованием метода обобщенной проекции спина, предложенного Yamaguchi [58]. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [59].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, основному состоянию дикатионного фрагмента I' (M = Fe, R = H) отвечает минимум на триплетной ППЭ, характеризующийся наличием спиновой плотности (q_{c}^{Fe} , $q_{\rm s}^{\rm M} = 0.45$) на ионах железа(III) (табл. 1). Включение в расчетную схему гексафторфосфатных противоионов (соединение I (M = Fe, R = H)) приводит к увеличению q_s^{Fe} и q_s^{M} до 0.56, что указывает на присутствие по одному неспаренному электрону на металлоцентрах и позволяет приписать обсуждаемому изомеру электронную структуру _{LS}Fe^{III}-Cat-Cat-₁, Fe^{III}. Следует отметить, что значительная часть спиновой плотности делокализована на прилегающих к комплексообразователю атомах кислорода (по 0.14 на каждом атоме), что в совокупности с найденными длинами связей в о-бензохиноновом кольце (рис. 1), имеющими промежуточные значения между расстояниями, характерными для SQ и Cat [60], свидетельствует о существовании близколежащей по энергии структуры _{1S}Fe^{II}–SQ–SQ–_{LS}Fe^{II}. Данные экспериментальных исследований (РСА, Мёссбауэровская спектроскопия) моноядерных комплексов железа(III) подобного строения подтверждают примешивание электронной конфигурации _{1.5}Fe^{II}–SQ к более предпочтительному состоянию ₁₅Fe^{III}–Cat [61, 62], что согласуется с полученными результатами расчетов комплекса I (M = Fe, R = H) и его дикатионного фрагмента I'. Изучение обменных взаимодействий в электромере _{LS}Fe^{III}-Cat-Cat-_{1S}Fe^{III} показывает сильное антиферромагнитное связывание спинов неспаренных электронов ($J = -187 \text{ см}^{-1}$).

Следующие по энергии изомеры комплекса I (M = Fe, R = H) и его дикатионного фрагмента I' представлены минимумами _{LS}Fe^{III}–Cat–Cat–_{HS}Fe^{III} на септетной ППЭ (табл. 1, рис. 1). Отсутствие спиновой плотности на атомах углерода и незначительная альтернация связей в редокс-лиганде L указывают на его Cat-форму. Вычисленное значение спиновой плотности на металле в высокоспиновом состоянии несколько меньше ожидае-мого для пяти электронов ($q_s^{Fe}, q_s^M \approx 4$). Подобная ситуация зачастую наблюдается в соединениях трехвалентного железа с *о*-бензохиноновыми лигандами [62–65]. В изомере _{LS}Fe^{III}–Cat–Cat–_{HS}Fe^{III} ожидается антиферромагнитный обмен умеренной

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 9 2021

силы ($J = -36 \text{ см}^{-1}$). Предсказанная разность энергий между электромерами _{LS}Fe^{III}—Cat—Cat—_{LS}Fe^{III} и _{LS}Fe^{III}—Cat—Cat—_{HS}Fe^{III} как без (10.8 ккал/моль), так и с учетом двух анионов (11.2 ккал/моль) позволяет ожидать реализацию термически инициированного СКО на одном из металлоцентров.

Высокоспиновый изомер _{HS}Fe^{III}–Cat–Cat–_{HS}Fe^{III} отстоит от основного состояния _{LS}Fe^{III}–Cat– Cat–_{LS}Fe^{III} более чем на 20 ккал/моль, что свидетельствует о низкой вероятности его заселения в термических условиях. Сравнение данных, полученных при расчете дикатионного фрагмента I' и электронейтрального комплекса I, показывает, что учет противоиона не оказывает существенного влияния на разность энергий между электромерами, участвующими в СКО перегруппировке (_{LS}Fe⁺³ \rightleftharpoons _{HS}Fe⁺³).

Ранее было показано [14, 29, 34, 38, 42], что введение метильных заместителей в шестое положение пиридинового кольца Тра создает стерические препятствия для формирования низкоспинового изомера, характеризующегося более короткими координационными связями M-N, и приводит к сужению энергетической щели между электромерами, включающими ионы металлов в различных спиновых состояниях. С целью нахождения соединения на основе L, потенциально способного претерпевать двухступенчатые СКО-перегруппировки, изучены электронейтральные комплексы П $(M = Fe, R = CH_3)$ и их дикатионные фрагменты II' ($M = Fe, R = CH_3$), в которых Me_2 Тра выступает в качестве вспомогательных терминальных лигандов.

Как следует из полученных результатов расчетов, функционализация тетрадентатного основания не приводит к изменению электронной конфигурации найденных изомеров: значения спиновой плотности на металлоцентрах (табл. 1) и вычисленные длины связей в редокс-фрагменте (рис. 1) указывают на трехвалентное состояние железа и катехолатную форму лиганда L во всех структурах. В то же время введение алкильных групп ожидаемо [14, 29, 34, 38, 42] сопровождается понижением устойчивости электромеров $_{LS}Fe^{III}$ -Cat-Cat- $_{LS}Fe^{III}$ и $_{LS}Fe^{III}$ -Cat-Cat- $_{HS}Fe^{III}$, включающих низкоспиновые ионы металла. Как следствие, высокоспиновая форма $_{HS}Fe^{III}$ —Cat—Cat— $_{HS}Fe^{III}$ отстоит от основного состояния $_{LS}Fe^{III}$ — $Cat-Cat-L_{LS}Fe^{III}$ менее чем на 8 ккал/моль (табл. 1), что делает возможным реализацию двухступенчатого СКО превращения в соединении II (M = Fe, $R = CH_3$).

Согласно расчету обменных взаимодействий, в низкоспиновом электромере _{LS}Fe^{III}–Cat–Cat– _{LS}Fe^{III} ожидается сильное антиферромагнитное связывание металлоцентров (J = -166 см⁻¹), спо-

 ΔE . Электромер S Е. ат. ел. S^2 $q_{\rm s}^{\rm Fe}$ $q_{\rm s}^{\rm M}$ ккал/моль Дикатионный фрагмент I' (M = Fe, R = H) ISFe^{III}-Cat-Cat-ISFe^{III} -5354.9375702.038 1 0.00.45 0.45 0 -5354.9384770.972 BS 3 -5354.920405_{IS}Fe^{III}-Cat-Cat-_{HS}Fe^{III} 10.8 12.048 0.43 4.05 0 -5354.921238 6.993 RS HSFe^{III}-Cat-Cat-_{HS}Fe^{III} 5 -5354.903194 30.059 4.04 4.04 21.6 BS 0 -5354.9038045.015 I (M = Fe, R = H)_{IS}Fe^{III}-Cat-Cat-_{IS}Fe^{III} -7236.924456 1 2.052 0.00.56 0.56 3 -7236.906528_{IS}Fe^{III}-Cat-Cat-_{HS}Fe^{III} 12.050 0.55 11.2 4.08 5 HSFeIII-Cat-Cat-HSFeIII -7236.88855022.5 30.048 4.08 4.08 Дикатионный фрагмент II' ($M = Fe, R = CH_3$) ISFe^{III}-Cat-Cat-ISFe^{III} 1 -5512.2449732.052 0.53 0.0 0.53 0 -5512.2457760.992 BS 3 -5512.239644 ISFe^{III}-Cat-Cat-HSFe^{III} 12.053 0.52 3.3 4.05 0 6.998 BS -5512.240453HSFeIII-Cat-Cat-HSFeIII 5 -5512.234596 30.056 4.04 4.04 6.5 BS 0 -5512.2352975.007 II ($M = Fe, R = CH_3$) ISFe^{III}-Cat-Cat-ISFe^{III} -7394.2294621 0.0 2.075 0.65 0.65 ISFe^{III}-Cat-Cat-HSFe^{III} 3 -7394.222740 4.2 12.064 0.66 4.08 HSFe^{III}-Cat-Cat-HSFe^{III} 5 -7394.217166 7.7 30.048 4.09 4.09

Таблица 1. Спин (*S*), полная энергия (*E*), относительная энергия (ΔE), значение оператора квадрата спина (S^2) и спиновая плотность на металлоцентрах (q_s^{Fe}, q_s^M) в электромерах комплексов I, II и их дикатионных фрагментах I', II', рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++*G*(d,p)

собное приводить к диамагнетизму; изомер в промежуточном спиновом состоянии $_{LS}Fe^{III}$ — Cat—Cat— $_{HS}Fe^{III}$ проявляет умеренный антиферромагнитный обмен ($J = -35 \text{ см}^{-1}$), а спины неспаренных электронов в высокоспиновой структуре $_{HS}Fe^{III}$ —Cat—Cat— $_{HS}Fe^{III}$ практически не взаимодействуют ($J = -6 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, в ходе протекания предсказанных спиновых переходов в комплексе II ($M = \text{Fe}, R = \text{CH}_3$) общий спин системы (S) будет изменяться от S = 0 до S = 5, что позволяет рассматривать это соединение в качестве основы молекулярных переключателей.

Квантово-химическое исследование гетерометаллических соединений III, IV и их дикатионных фрагментов III', IV' показывает, что низкоспиновые (S = 1/2) электромеры содержат дикатехолатную форму L и трехзарядные ионы металлов (табл. 2); единственный электрон в изомерах _{LS}Fe^{III}–Cat– Cat–_{LS}Co^{III} сосредоточен на железном центре ($q_s^{Fe} \approx 0.5$), при этом значительная часть спиновой плотности делокализована по соседним донорным атомам. На секстетной ППЭ найдено два типа структур: изомер _{LS}Fe^{III}–Cat–SQ–_{HS}Co^{II}, содержащий три парамагнитных центра (_{LS}Fe^{III}, SQ, _{HS}Co^{II}), и электромер _{HS}Fe^{III}–Cat–Cat–_{LS}Co^{III}, в котором пять неспаренных электронов находятся на ионе железа(III) в высокоспиновом состоянии. Структура с наивысшим спином (S = 9/2) представлена электронной конфигурацией _{HS}Fe^{III}– Cat–SQ–_{HS}Co^{II}.

Вычисленная разность энергий между наиболее устойчивыми изомерами комплекса III и его дикатионного фрагмента III' не превышает 10 ккал/моль и позволяет ожидать реализацию ВТ перегруппировки в кобальтовой части молекулы $_{LS}Fe^{III}$ —Cat—Cat— $_{LS}Co^{III} \rightleftharpoons _{LS}Fe^{III}$ —Cat—SQ— $_{HS}Co^{II}$ (рис. 2). Обсуждаемые значения ΔE без (5.3 ккал/моль) и с учетом гексафторфосфатных анионов (9.9 ккал/моль) различаются почти вдвое, что согласуется с выявленным ранее [29, 30, 42, 54] завышением энергии стабилизации высокоспиновых электромеров при DFT изучении катионных комплексов кобальта с редокс-лигандами и подтверждает важность включения внеш-



Рис. 1. Расчетные данные (пространственное строение, длины связей и параметры обмена) электромеров комплексов I и II, полученные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Здесь и на рис. 2 атомы водорода и внешнесферные противоионы не показаны, длины связей даны в ангстремах.

несферных противоионов в расчетную схему. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен перераспределением зарядов в редокс-фрагменте при ВТ превращении $Co^{+3}-Cat^{2-} \rightleftharpoons Co^{+2}-SQ^{-}$, что находит отражение в различной силе кулоновского взаимодействия валентных таутомеров с внешнесферным противоионом. Еще более наглядным является сравнение полученных с помощью расчетов энергетических характеристик соединения IV и его структурного фрагмента IV' (табл. 2): в случае дикатионной системы IV' наиболее устойчивым оказывается изомер $_{LS}Fe^{III}$ —Cat— SQ— $_{HS}Co^{II}$, в то время как учет PF_6^- (комплекс IV) приводит к инверсии относительных энергий и стабилизации электромера $_{LS}Fe^{III}$ —Cat—Cat— $_{LS}Co^{III}$.

Предсказанная разность энергий между изомерами комплекса III (M = Co, R = H), различающимися спиновым состоянием иона железа(III) (табл. 2, рис. 2), указывает на возможность протекания незавершенного в термических условиях СКО процесса _{LS}Fe^{III}-Cat-Cat-_{LS}Co^{III} \rightleftharpoons _{HS}Fe^{III}-

ЧЕГЕРЕВ и др.

Таблица 2. Спин (*S*), полная энергия (*E*), относительная энергия (ΔE), значение оператора квадрата спина (S^2) и спиновая плотность на металлоцентрах (q_s^{Fe}, q_s^M) в электромерах III, IV и их дикатионных фрагментах III', IV', рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++*G*(d,p)

Электромер	S	Е, ат. ед.	$\Delta E,$ ккал/моль	S^2	$q_{ m s}^{ m Fe}$	$q_{ m s}^{ m M}$
Дикатионный фрагмент III' (М = Со, R = Н)						
_{LS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	1/2	-5473.971117	0.0	0.765	0.37	0.00
_{LS} Fe ^{III} -Cat-SQ- _{HS} Co ^{II}	5/2	-5473.962600	5.3	8.785	0.48	2.80
βαα*	3/2	-5473.963854		4.702		
αβα	3/2	-5473.961945		4.667		
ααβ	1/2	-5473.960567		2.761		
_{HS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	5/2	-5473.953431	11.1	8.785	4.02	0.00
_{HS} Fe ^{III} –Cat–SQ– _{HS} Co ^{II}	9/2	-5473.945618	16.0	24.792	4.06	2.80
βαα	1/2	-5473.946583		4.701		
αβα	7/2	-5473.944834		16.693		
ααβ	3/2	-5473.943411		6.766		
III ($M = Co, R = H$)						
_{LS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	1/2	-7355.961933	0.0	0.772	0.49	0.00
_{LS} Fe ^{III} –Cat–SQ– _{HS} Co ^{II}	5/2	-7355.946107	9.9	8.794	0.60	2.82
_{HS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	5/2	-7355.943379	11.6	8.780	4.07	0.00
_{HS} Fe ^{III} –Cat–SQ– _{HS} Co ^{II}	9/2	-7355.928050	21.3	24.788	4.10	2.81
Дикатионный фрагмент IV' ($M = Co, R = CH_3$)						
_{LS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	1/2	-5631.275676	0.0	0.770	0.46	0.00
_{LS} Fe ^{III} –Cat–SQ– _{HS} Co ^{II}	5/2	-5631.279327	-2.3	8.792	0.58	2.81
βαα	3/2	-5631.280491		4.714		
αβα	3/2	-5631.278009		4.695		
ααβ	1/2	-5631.276798		2.786		
_{HS} Fe ^{III} –Cat–Cat– _{LS} Co ^{III}	5/2	-5631.270361	3.3	8.781	4.03	0.00
_{HS} Fe ^{III} –Cat–SQ– _{HS} Co ^{II}	9/2	-5631.274188	0.9	24.790	4.06	2.81
βαα	1/2	-5631.275290		4.720		
αβα	7/2	-5631.272824		16.702		
ααβ	3/2	-5631.271634		6.785		
$IV (M = Co, R = CH_3)$						
_{LS} Fe ^{III} -Cat-Cat- _{LS} Co ^{III}	1/2	-7513.263112	0.0	0.779	0.59	0.00
_{LS} Fe ^{III} -Cat-SQ- _{HS} Co ^{II}	5/2	-7513.260727	1.5	8.806	0.61	2.81
HSFe ^{III} -Cat-Cat-LSCo ^{III}	5/2	-7513.258541	2.9	8.777	4.06	0.00
HsFe ^{III} -Cat-SQ-HSCo ^{II}	9/2	-7513.255784	4.6	24.787	4.10	2.82

* α соответствует ориентации спинов вверх, β – вниз; порядок парамагнитных центров: 1 – Fe^{III}, 2 – SQ, 3 – Co^{II}.

Cat-Cat-_{LS}Co^{III}. Значительная дестабилизация высокоспиновой формы _{HS}Fe^{III}-Cat-SQ-_{HS}Co^{II} не позволяет ожидать ее участия в спиновых переходах. Таким образом, гетерометаллический комплекс III способен демонстрировать два превращения, приводящих к переключению магнитных свойств: ВТ на кобальтовом центре и СКО на ионе железа(III). Ввиду ожидаемых сильных анти-

ферромагнитных обменных взаимодействий между _{LS}Fe^{III} и SQ ($J = -265 \text{ см}^{-1}$) в изомере _{LS}Fe^{III}–Cat– SQ–_{HS}Co^{II}, первая перегруппировка будет сопровождаться изменением спина от 1/2 до 3/2; СКО повлечет за собой переходы между дублетным (S = 1/2) и секстетным (S = 5/2) состояниями.

Близость полных энергий четырех электромеров комплекса IV ($M = Co, R = CH_3$) предполагает



Рис. 2. Расчетные данные (пространственное строение, длины связей и параметры обмена) электромеров комплексов III и IV, полученные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p).

возможность задействования каждого из них (табл. 2, рис. 2) в спиновых переходах. При этом превращение низкоспиновой формы в высокоспиновую может быть реализовано тремя равновероятными способами: 1) процесс ₁₅Fe^{III}-Cat- $Cat_{IS}Co^{III} \rightleftharpoons {}_{IS}Fe^{III}-Cat-SQ_{HS}Co^{II}$, обусловленный переносом электрона между редокс-лигандом и ионом кобальта(II), и последующая за ним СКОперегруппировка на центре Fe(III) _{LS}Fe^{III}-Cat- $SQ_{HS}Co^{II}$ $≈_{HS}Fe^{III}$ –Cat– $SQ_{HS}Co^{II}$; 2) последовательные явления СКО ($_{LS}Fe^{III}$ –Cat–Cat– $_{LS}Co^{III}$ ≈ $_{\rm LS}$ Co^{III} \rightleftharpoons $_{\rm HS}$ Fe^{III}-Cat-SQ- $_{\rm HS}$ Co^{II}); 3) синхронизированные механизмы магнитной бистабильности CKO + BT ($_{LS}Fe^{III}$ -Cat-Cat- $_{LS}Co^{III} \rightleftharpoons _{HS}Fe^{III}$ -Cat-SQ-_{HS}Co^{II}). В изомерах _{LS}Fe^{III}-Cat-SQ-_{HS}Co^{II} и _{HS}Fe^{III}-Cat-SQ-_{HS}Co^{II} два металлоцентра практически не взаимодействуют ($J < 3 \text{ см}^{-1}$), высокоспиновый ион кобальта(II) ферромагнитно связан с семихиноновым анион-раликалом (J = 183 см⁻¹). что согласуется с выполненными ранее теоретическими и экспериментальными исследованиями *о*-бензохиноновых комплексов кобальта(II) с производными Тра [14, 29, 34, 38, 42], а обмен между центром Fe(III) и SO носит антиферромагнитный характер. Умеренные взаимодействия в паре _{HS}Fe^{III} и SQ (J = -50 см⁻¹) не будут оказывать влияние на общий спин (S = 9/2) структуры _{HS}Fe^{III}–Cat–SQ–_{HS}Co^{II}, однако сильное антиферромагнитное связывание между ₁₅Fe^{III} и SQ $(J = -240 \text{ см}^{-1})$ способно привести к стабилизации электромера _{LS}Fe^{III}-Cat-SQ-_{HS}Co^{II} в состоянии S = 3/2. Следовательно, ожидаемые взаимопревращения изомеров координационного соединения IV ($M = Co, R = CH_3$), характеризующихся различными значениями S (табл. 2, рис. 2), будут сопровождаться переключением магнитных свойств в широком диапазоне, что делает рассматриваемый гетерометаллический смешаннолигандный комплекс перспективным кандидатом для дизайна молекулярных переключателей и спиновых кубитов.

Таким образом, посредством квантово-химических расчетов смоделированы и исследованы магнитно-активные биметаллические координационные соединения, в которых 9,10-диметил-9,10-этано-9,10-дигидро-2,3,6,7-тетрагидроксиантрацен выполняет функцию мостикового лиганда. Путем достройки координационной сферы металлов (Fe, Co) *трис*(2-пиридилметил)аминовыми основаниями теоретически сконструированы комплексы, способные проявлять одно- и двухступенчатые спиновые переходы, а также синхронизированные механизмы спин-кроссовера и валентной таутомерии. Установлено, что варьирование структурных параметров во вспомогательных N-донорных лигандах не оказывает влияния на характер и силу обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, но позволяет управлять относительными энергиями электромеров. При изучении гетероспиновых комплексов, содержащих ионы кобальта, склонные к участию во внутримолекулярном переносе электрона с редокс-лигандом, подтверждена важность включения в расчетную схему внешнесферных противоионов. В настоящее время осуществляется синтез обсуждаемых в статье соединений — перспективных строительных блоков для создания магнитных материалов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 3–4. P. 291.
- 2. Witt A., Heinemann F.W., Sproules S., Khusniyarov M.M. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 35. P. 11149.
- 3. Sato O. // Nature Chem. 2016. V. 8. № 7. P. 644.
- Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 43. P. 13141.
- 5. *Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
- 6. Ершова И.В., Пискунов А.В., В.К. Черкасов // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 11. С. 1157 (Ershova I.V., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 11. Р. 1157).
- Бубнов М.П., Пискунов А.В., Золотухин А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 204 (Bubnov M.P., Piskunov A.V., Zolotukhin A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. Р. 224). https://doi.org/10.1134/S107032842003001X
- Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 123 (Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 272). https://doi.org/10.1134/S1070328418040085
- Чегерев М.Г., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. Р. 258). https://doi.org/10.1134/S1070328418040036
- Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 149.
- 11. Bally T. // Nature Chem. 2010. V. 2. № 3. P. 165.
- 12. *Teki Y., Shirokoshi M., Kanegawa S., Sato O.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. № 25. P. 3761.
- 13. *Madadi A., Itazaki M., Gable R.W. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 30. P. 4991.
- 14. *Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 24. P. 10692.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 9 2021

- 15. *Alley K.G., Poneti G., Aitken J.B. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 7. P. 3944.
- 16. *Alley K.G., Poneti G., Robinson P.S.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 22. P. 8304.
- Miller J.S., Min K.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 2. P. 262.
- 18. Coronado E. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. P. 87.
- 19. *Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 30. P. 12103.
- Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester: John Wiley&Sons, 2013. 564 p.
- Spin Crossover in Transition Metal Compounds / Topics in Curr. Chem. V. 233–235 / Eds. Gütlich P., Goodwin H.A. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- 22. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
- 23. Evangelio E., Ruiz-Molina D.// Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 15. P. 2957.
- 24. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 15. P. 4951.
- 25. *Halcrow M.A.* // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523.
- 26. *Harding D.J., Harding P., Phonsri W. //* Coord. Chem. Rev. 2016. V. 313. P. 38.
- Shultz D.A. // Magnetism: Molecules to Materials II / Eds. Miller J.S., Drillon M. Wiley, New York. 2001. P. 281–306.
- Mortel M., Seller M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 48. P. 17532.
- 29. Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 3. С. 172 (Starikova А.А., Chegerev M.G., Starikov A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 3. Р. 193). https://doi.org/10.1134/S1070328420030070
- 30. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
- 31. *Graf M., Wolmershäuser G., Kelm H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 5. P. 950.
- 32. Gransbury G.K., Boulon M.-E., Petrie S. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 7. P. 4230.
- 33. Dei A., Sorace L. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 38. № 2. P. 139.
- Beni A., Dei A., Laschi S. et al. // Chem.Eur. J. 2008.
 V. 14. № 6. P. 1804.
- 35. Dei A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sorace L. // Acc. Chem. Res. 2004. V. 37. № 11. P. 827.
- 36. *Carbonera C., Dei A., Létard J.-F. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 24. P. 3136.
- 37. Schweinfurth D., Rechkemmer Y., Hohloch S. et al. // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. № 12. P. 3475.
- Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I. // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1124. P. 15.
- 39. Старикова А.А., Метелица Е.А., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 6. С. 350 (Starikova А.А., Metelitsa E.A., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. Р. 411). https://doi.org/10.1134/S1070328419060095
- 40. *Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A.* // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 1. P. 37.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 9 2021

- Минкин В.И., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Стариков А.Г. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 325 (Minkin VI., Starikova А.А., Chegerev M.G., Starikov A.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46 № 6. Р. 371). https://doi.org/10.1134/S1070328420060068
- 42. Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G. // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 762. P. 138128.
- *Thuery P., Masci B.* // Supramol. Chem. 2003. V. 15. № 2. P. 95.
- 44. Abrahams B.F., FitzGerald N.J., Robson R. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 13. P. 5953.
- 45. Loughrey J.J., Sproules S., McInnes E.J.L. et al. // Chem. – Eur. J. 2014. V. 20. № 21. P. 6272.
- 46. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 4. С. 195 (Starikova А.А., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. Р. 197). https://doi.org/10.1134/S1070328417040066
- 47. Старикова А.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 11. С. 1049 (Starikova А.А., Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 11. Р. 1049).
- 48. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
- 49. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
- 50. *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12129.
- 51. *Bannwarth A., Schmidt S.O., Peters G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. № 16. P. 2776.
- 52. *Cirera J., Via-Nadal M., Ruiz E. //* Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14097.
- 53. *Cirera J., Ruiz E.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7954.
- 54. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. № 5. P. 811.
- 55. Piskunov A.V., Pashanova K.I., Ershova I.V. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1165. P. 51.
- 56. Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 92 (Starikov A.G., Starikova А.А., Chegerev M.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. Р. 105). https://doi.org/10.1134/S1070328419020088
- 57. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737.
- 58. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1–3. P. 343.
- 59. Chemcraft, version 1.8, 2014: http://www.chemcraftprog.com.
- 60. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216. P. 99.
- 61. *Tichnell C.R., Shultz D.A., Popescu C.V. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4466.
- 62. *Simaan A.J., Boillot M.-L., Carrasco R. et al.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 6. P. 1779.
- 63. *Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I.* // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. № 26. P. 2284.
- 64. *Girerd J.-J., Boillot M.-L., Blain G., Rivière E.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 14–15. P. 4012.
- 65. *Floquet S., Simaan A.J., Riviere E. et al.* // Dalton Trans. 2005. № 9. P. 1734.