

УДК 544.18;541.67

# КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН Fe–M–Fe (M = Co, Ni, Cu, Zn) КОМПЛЕКСОВ С БИССАЛИЦИЛАЛЬДИМИНАТНЫМ ЛИНКЕРОМ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

© 2019 г. А. А. Старикова\*, В. И. Минкин

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,  
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия  
\*e-mail: alstar@ipoc.sfedu.ru

Поступило в Редакцию 3 сентября 2018 г.

После доработки 19 ноября 2018 г.

Принято к печати 27 ноября 2018 г.

Методом теории функционала плотности UB3LYP\*/6-311++G(d,p) изучены геометрические, энергетические и магнитные характеристики изомеров трехъядерных комплексов Fe<sup>II</sup>–M<sup>II</sup>–Fe<sup>II</sup> (M = Co, Ni, Cu, Zn), построенных из двух терминальных железосодержащих фрагментов, связанных линкером на основе биссалицилальдимината переходного металла, функционализированного 1,10-фенантролином. Показано, что все исследованные комплексы способны претерпевать двухступенчатый спин-кроссовер на ионах железа. В системах с бисхелатами кобальта и никеля предсказана возможность реализации внутримолекулярных перегруппировок по механизму конфигурационной изомерии.

**Ключевые слова:** 1,10-фенантролин, азометиновые комплексы, квантовохимические расчеты, спин-кроссовер, конфигурационная изомерия

**DOI:** 10.1134/S0044460X19030144

Молекулярный дизайн координационных соединений переходных металлов, восприимчивых к термически инициированным перегруппировкам, способствующим обратимому изменению магнитных свойств, вызывает повышенный интерес химиков и материаловедов. Основным механизмом, управляющим магнитной бистабильностью металлокомплексов, определяется спин-кроссовером, который представляет собой перегруппировку электронов внутри валентной оболочки координированного иона металла [1]. Дополнительная функционализация таких систем расширяет возможности их использования при разработке высокопроизводительной молекулярной памяти, молекулярных переключателей [2] и спиновых кубитов [3].

Наибольшее число комплексов со спин-кроссовером представлено соединениями двухвалентного железа с координационным узлом FeN<sub>6</sub> [4]. В качестве N-донорных лигандов широко

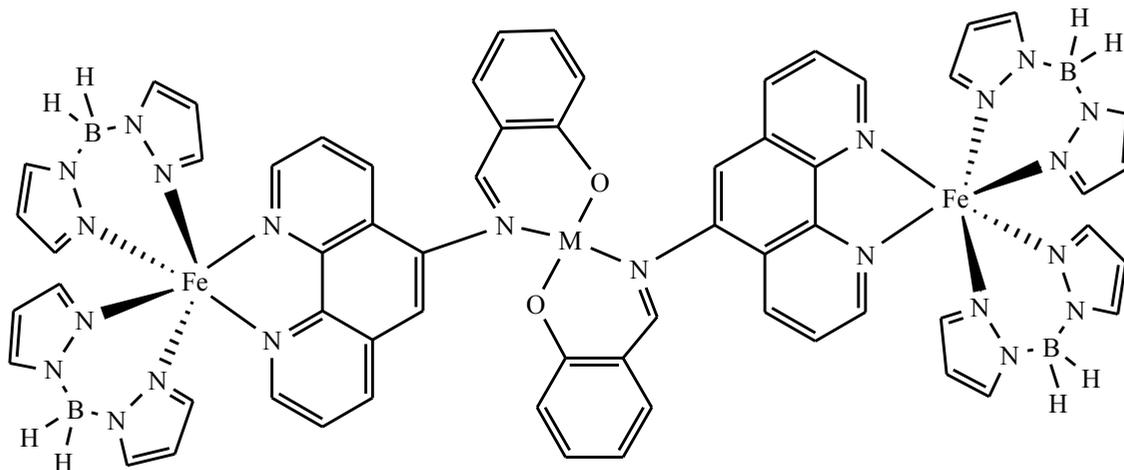
применяют производные 1,10-фенантролина. Такие комплексы проявляют магнитопеременные свойства при изменении температуры или давления, а некоторые из них обладают способностью к фотоконтролируемому переключению магнитных свойств. Так, недавно было показано [5, 6], что фенантролиновые комплексы Fe(II) с аннелированным фотохромным диарилэтенным фрагментом могут претерпевать лигандно-управляемые светоиндуцируемые эффекты (LD LISC и LIESST [7]). С помощью квантово-химических расчетов предсказана способность соединений железа(II) с 1,10-фенантролином, функционализированным спирооксазином или хроменом, демонстрировать спиновые переходы [8, 9].

Другим распространенным внутримолекулярным механизмом переключения спиновых состояний, является конфигурационная изомерия [10]. Впервые это явление было обнаружено в 1947 г. [11] при изучении диамагнитных в кристалли-

ческом состоянии комплексов тетракоординированного никеля, которые в результате установления равновесия между диамагнитной плоскоквадратной и парамагнитной тетраэдрической структурами в растворах приобрели парамагнитные свойства. Позже при изучении термодинамики и кинетики равновесий квадрат–тетраэдр установлено, что данный процесс реализуется посредством диагонального твиста, заключающегося в переходах между структурами с тетраэдрической и планарной стереохимией координационного узла [12, 13]. Этот механизм является наиболее предпочтительным для внутримолекулярных перегруппировок бисхелатных комплексов с координационными узлами  $MO_2N_2$ ,  $MS_2N_2$  и  $MN_4$  ( $M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg$ ). В бисхелатах кобальта и никеля данная реакция сопровождается изменением мультиплетности и, как следствие, магнитных свойств системы. Стереохимия азометиновых комплексов переходных металлов детально изучена посредством квантово-хими-

ческого моделирования изомеров с различной координацией лигандов [14–16].

С целью изучения возможности объединения в одной молекуле описанных выше эффектов мы изучили методом теории функционала плотности (DFT) трехъядерные соединения **1** ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ), построенные посредством модификации биссалицилальдимината переходного металла фенантролиновыми фрагментами, координированными к биспиразоллиборатам железа(II). Ожидается, что магнитные характеристики таких комплексов будут изменяться в результате протекания двухступенчатых спин-кроссовер перегруппировок на ионах железа, конфигурационной изомерии бисхелатов кобальта и никеля, а также обменных взаимодействий между парамагнитными металлоцентрами. Синтетическая доступность 1,10-фенантролин-5-амина [17] открывает возможности получения гетерометаллических координационных соединений данного типа.

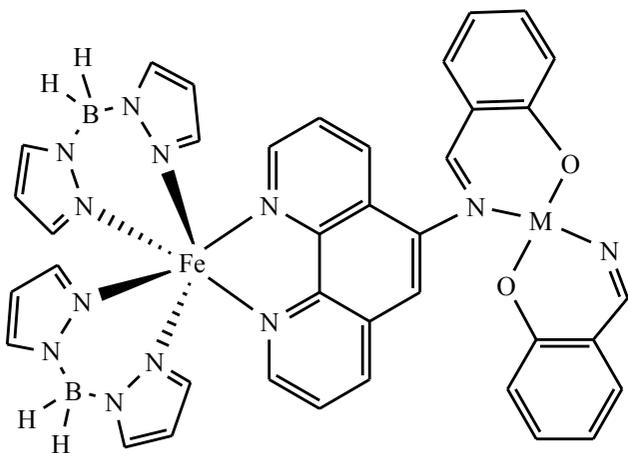


**1**,  $M = Co, Ni, Cu, Zn$ .

Недавно с помощью расчетов была выявлена способность биметаллических соединений **2** ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ) претерпевать спин-кроссовер на ионе железа [18]. Показано, что в комплексах с биссалицилальдиминатами кобальта и никеля возможны спин-запрещенные перегруппировки, вызываемые конфигурационной изомерией. Исследуемые в настоящей работе трехъядерные системы **1** ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ) включают аналогичные структурные мотивы, и, следовательно, потенциально способны демонстри-

ровать спиновые переходы, сопровождающиеся изменением магнитных свойств в широком диапазоне, что позволит рассматривать их в качестве кандидатов для дизайна устройств молекулярной электроники и спинтроники.

Согласно результатам расчетов трехъядерных соединений **1** ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ), вне зависимости от центрального иона металла основным состоянием всех комплексов являются структуры  $LSFe^{II}-M^{II}-LSFe^{II}$ , включающие низкоспиновые (LS)



2, M = Co, Ni, Cu, Zn.

ионы железа(II) (см. таблицу). Следующие по энергии изомеры  ${}_{LS}Fe^{II}-M^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  характеризуются различными спиновыми состояниями терминальных металлоцентров. Наименее выгодные структуры  ${}_{HS}Fe^{II}-M^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  содержат высокоспиновые (HS) ионы железа(II).

Все электронные изомеры (электромеры [19]) характеризуются двухпалубным строением: железосодержащие фрагменты образуют два яруса, соединенных азометиновым мостиком; фенантролиновые плоскости располагаются практически параллельно друг относительно друга, расстояния между ними составляют 4.0–4.4 Å (рис. 1–3).

В комплексе 1 (M = Co) структура 4  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{LS}Fe^{II}$ , включающая высокоспиновый ион кобальта, соответствует наиболее устойчивому изомеру (см. таблицу). Дестабилизация электронно-возбужденных изомеров 5  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  и 6  ${}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  по отношению к основному состоянию 4 на 3.5 и 4.8 ккал/моль соответственно позволяет ожидать термически инициированный двухступенчатый спин-кроссовер на ионах железа ( $4 \text{ } {}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{LS}Fe^{II} \rightleftharpoons 5 \text{ } {}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II} \rightleftharpoons 6 \text{ } {}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$ ). Расчет состояний с нарушенной симметрией (broken symmetry – BS) и последующая оценка обменного связывания свидетельствуют о наличии слабых антиферромагнитных взаимодействий между металлоцентрами в изомере 5  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  с промежуточным спиновым состоянием ( $J_{FeCo} = -4.6 \text{ см}^{-1}$ ). В высокоспиновой структуре 6  ${}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  два иона железа антиферромагнитно упорядочены, в то время как обмен между  ${}_{HS}Co^{II}$  и  ${}_{HS}Fe^{II}$  центрами носит слабый ферромагнитный характер

(см. таблицу). Ранее было показано, что в модельных комплексах 2 (M = Co) обмен отсутствует [18]. Слабые обменные взаимодействия в трехъядерном комплексе 1 (M = Co) могут быть вызваны сближением парамагнитных металлоцентров в результате скручивания молекулы относительно координационного узла  ${}_{HS}Co^{II}$ .

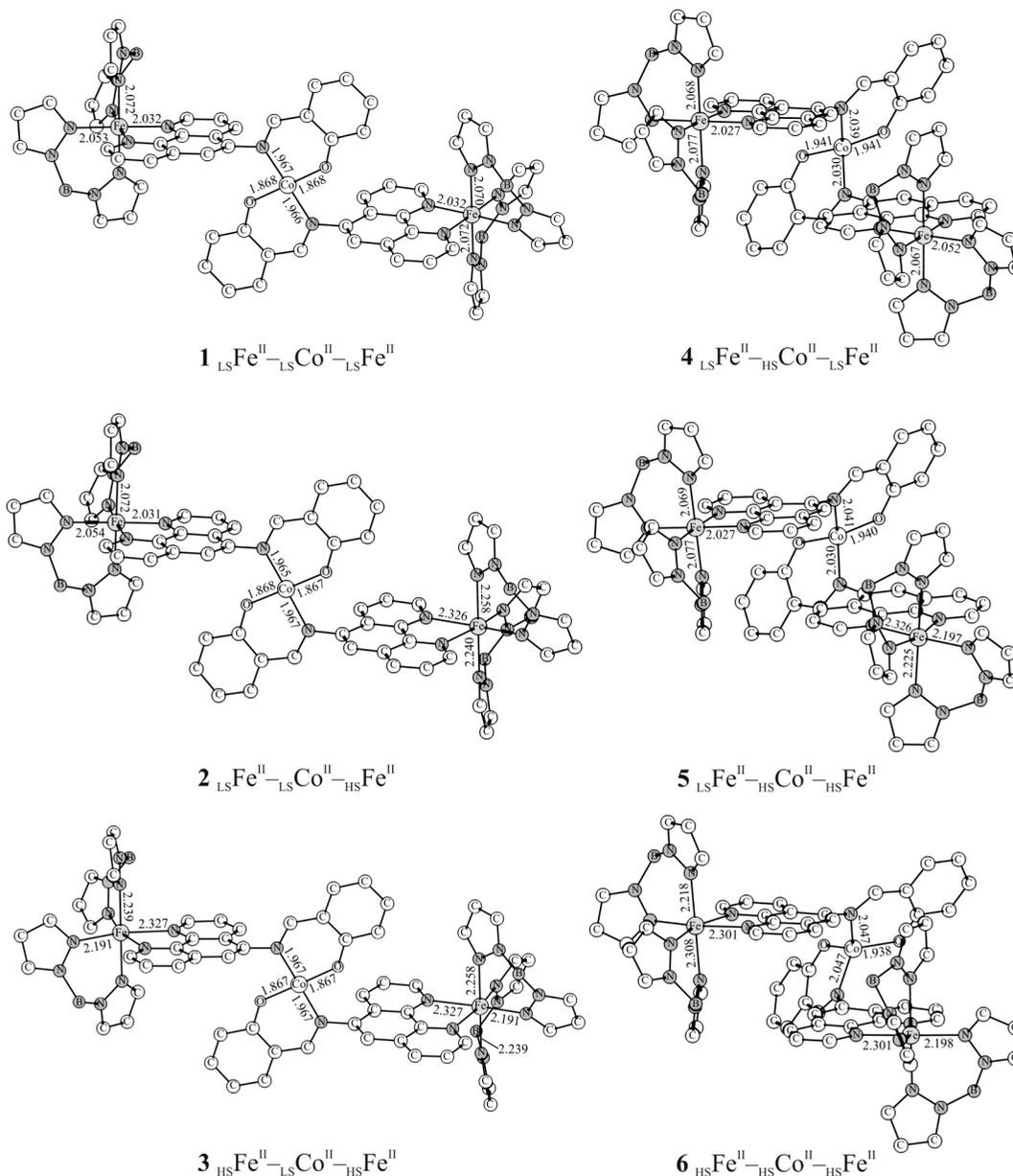
Вычисленная разность энергий между изомерными формами 1  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{LS}Fe^{II}$  и 2  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  комплекса 1 (M =  ${}_{LS}Co^{II}$ ), включающего ион кобальта в низкоспиновом состоянии ( $\Delta E = 3.8$  ккал/моль), указывает на возможность протекания спин-кроссовер перегруппировки на Fe-центре в одном из терминальных фрагментов молекулы (рис. 1). Второй спиновый переход (2  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II} \rightleftharpoons 3 \text{ } {}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$ ) может протекать не полностью вследствие существенной дестабилизации высокоспиновой структуры 3  ${}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  (см. таблицу). Как и в электромере 5  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$ , структура 2  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  с промежуточным спиновым состоянием характеризуется антиферромагнитным обменом между парамагнитными ионами металлов. Отсутствие связывания спинов электронов железных центров в изомере 3  ${}_{HS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  обусловлено удаленностью терминальных фрагментов друг относительно друга (расстояние Fe–Fe составляет около 16 Å, в то время как в аналогичном электромере 6 – не превышает 10 Å). Между ионами  ${}_{LS}Co^{II}$  и  ${}_{HS}Fe^{II}$  структуры 3 предсказаны слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия ( $J_{FeCo} = -2.7 \text{ см}^{-1}$ ).

Близкие значения энергий изомеров комплекса 1 (M = Co), различающихся спиновым состоянием центрального иона, позволяют ожидать реализацию другого механизма магнитной бистабильности – конфигурационной изомерии (равновесие квадрат-тетраэдр) в биссалицилалдиминате кобальта(II): 1  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{LS}Fe^{II} \rightleftharpoons 4 \text{ } {}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{LS}Fe^{II}$ , 2  ${}_{LS}Fe^{II}-{}_{LS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II} \rightleftharpoons 5 \text{ } {}_{LS}Fe^{II}-{}_{HS}Co^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$ . Таким образом, в кристаллическом состоянии трехъядерного комплекса с линкером на основе бисхелата кобальта 1 (M = Co) магнитные свойства могут изменяться посредством спиновых переходов на ионах железа, в то время как в растворе данного соединения возможно протекание двух процессов, сопровождающихся переключением спиновых состояний – спин-кроссовер на Fe-центрах и конфигурационной изомерии на ионе кобальта.

Спин ( $S$ ), полная энергия ( $E$ ), относительная энергия ( $\Delta E$ ), оператор квадрата спина ( $S^2$ ) и параметр обменных взаимодействий ( $J$ ) в электромерах комплексов **1** ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), рассчитанные методом DFT UB3LYP\*/6-311++G(d,p)

Структура	$S$	$E$ , ат. ед.	$\Delta E$ , ккал/моль	$S^2$	$J_{\text{FeFe}}$ , см <sup>-1</sup>	$J_{\text{FeM}}$ , см <sup>-1</sup>
M = Co						
<b>1</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	1/2	-7728.143244	3.4	0.776	-	-
<b>2</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	5/2	-7728.137240	7.2	8.788	-	-8.2
<b>2BS</b>	3/2	-7728.137389		4.788		
<b>3</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	9/2	-7728.131567	10.7	24.799	-0.7	-2.7
<b>3BS</b> $\alpha\alpha\beta^a$	1/2	-7728.131665		4.801		
<b>3BS</b> $\alpha\beta\alpha$	7/2	-7728.131664		16.801		
<b>4</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	3/2	-7728.148678	0.0	3.764	-	-
<b>5</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	7/2	-7728.143069	3.5	15.777	-	-4.6
<b>5BS</b>	1/2	-7728.143323		3.776		
<b>6</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	11/2	-7728.141014	4.8	35.792	-1.5	1.8
<b>6BS</b> $\alpha\alpha\beta$	3/2	-7728.141021		7.793		
<b>6BS</b> $\alpha\beta\alpha$	5/2	-7728.140814		11.793		
M = Ni						
<b>7</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	0	-7853.496087	0.0	0.000	-	-
<b>8</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	4/2	-7853.490181	3.7	6.012	-	-
<b>9</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	8/2	-7853.484356	7.4	20.050	0.8	-
<b>9BS</b>	0	-7853.484298		4.050		
<b>10</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	2/2	-7853.491102	3.1	2.009	-	-
<b>11</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	6/2	-7853.485302	6.8	12.023	-	-3.8
<b>11BS</b>	2/2	-7853.485440		4.024		
<b>12</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Ni}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	10/2	-7853.481834	8.9	30.043	0.0	-0.3
<b>12BS</b> $\alpha\alpha\beta$	2/2	-7853.481845		6.044		
<b>12BS</b> $\alpha\beta\alpha$	6/2	-7853.481856		14.045		
M = Cu						
<b>13</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Cu}}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	1/2	-7985.466108	0.0	0.753	-	-
<b>14</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Cu}}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	5/2	-7985.460245	3.7	8.764	-	-0.3
<b>14BS</b>	3/2	-7985.460250		4.765		
<b>15</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Cu}}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	9/2	-7985.454331	7.4	24.823	-1.6	-7.7
<b>15BS</b> $\alpha\alpha\beta$	1/2	-7985.454589		4.818		
<b>15BS</b> $\alpha\beta\alpha$	7/2	-7985.454611		16.817		
M = Zn						
<b>16</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Zn}}^{\text{II}}-_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	0	-8124.139061	0.0	0.000	-	-
<b>17</b> $_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Zn}}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	4/2	-8124.133735	3.3	6.025	-	-
<b>18</b> $_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-_{\text{Zn}}^{\text{II}}-_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$	8/2	-8124.128489	6.6	20.030	2.1	-
<b>18BS</b>	0	-8124.128333		4.029		

<sup>a</sup>  $\alpha$  соответствует координации спинов вверх,  $\beta$  соответствует координации спинов вниз.

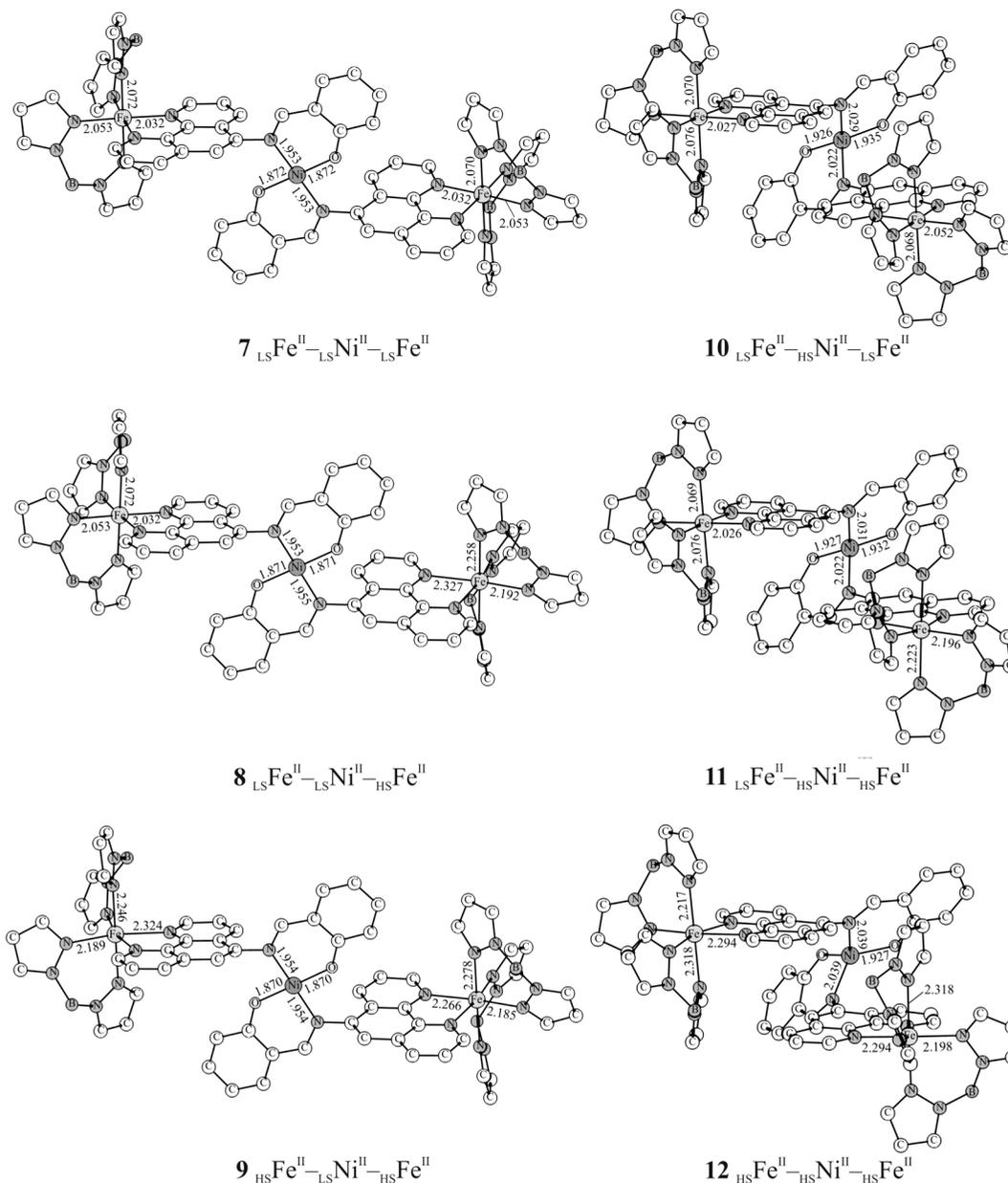


**Рис. 1.** Оптимизированные геометрии электромеров комплекса **1** (M = Co), рассчитанные методом DFT UB3LYP\*/6-311++G(d,p). Здесь и далее атомы водорода опущены, длины связей даны в Å.

В комплексе **1** (M = Ni), в отличие от рассмотренного выше кобальтового производного, основным состоянием является диамагнитная структура  $7_{LS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{LS}Fe^{II}$  (рис. 2). Разности энергий между изомерами  $7_{LS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{LS}Fe^{II}$  и  $8_{LS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$ , а также  $8_{LS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$  и  $9_{HS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$  (3.7 ккал/моль в обоих случаях) делают возможным протекание двухступенчатого спин-кроссовера в комплексе **1** (M = Ni), включающем никелевый бисхелатный линкер (см. таблицу). В высокоспиновой структуре  $9_{HS}Fe^{II}-_{LS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$  обменные взаимодействия не выяв-

лены вследствие значительного расстояния между парамагнитными металлоцентрами  $_{HS}Fe$ .

Энергетические характеристики электромеров  $10_{LS}Fe^{II}-_{HS}Ni^{II}-_{LS}Fe^{II}$ ,  $11_{LS}Fe^{II}-_{HS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$  и  $12_{HS}Fe^{II}-_{HS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$ , включающих центральный металл в псевдотетраэдрическом окружении, также позволяют ожидать два последовательных спиновых перехода на ионах железа. Обменные взаимодействия между ионами никеля и железа в структурах с промежуточным спиновым состоянием  $11_{LS}Fe^{II}-_{HS}Ni^{II}-_{HS}Fe^{II}$  и в высокоспиновом



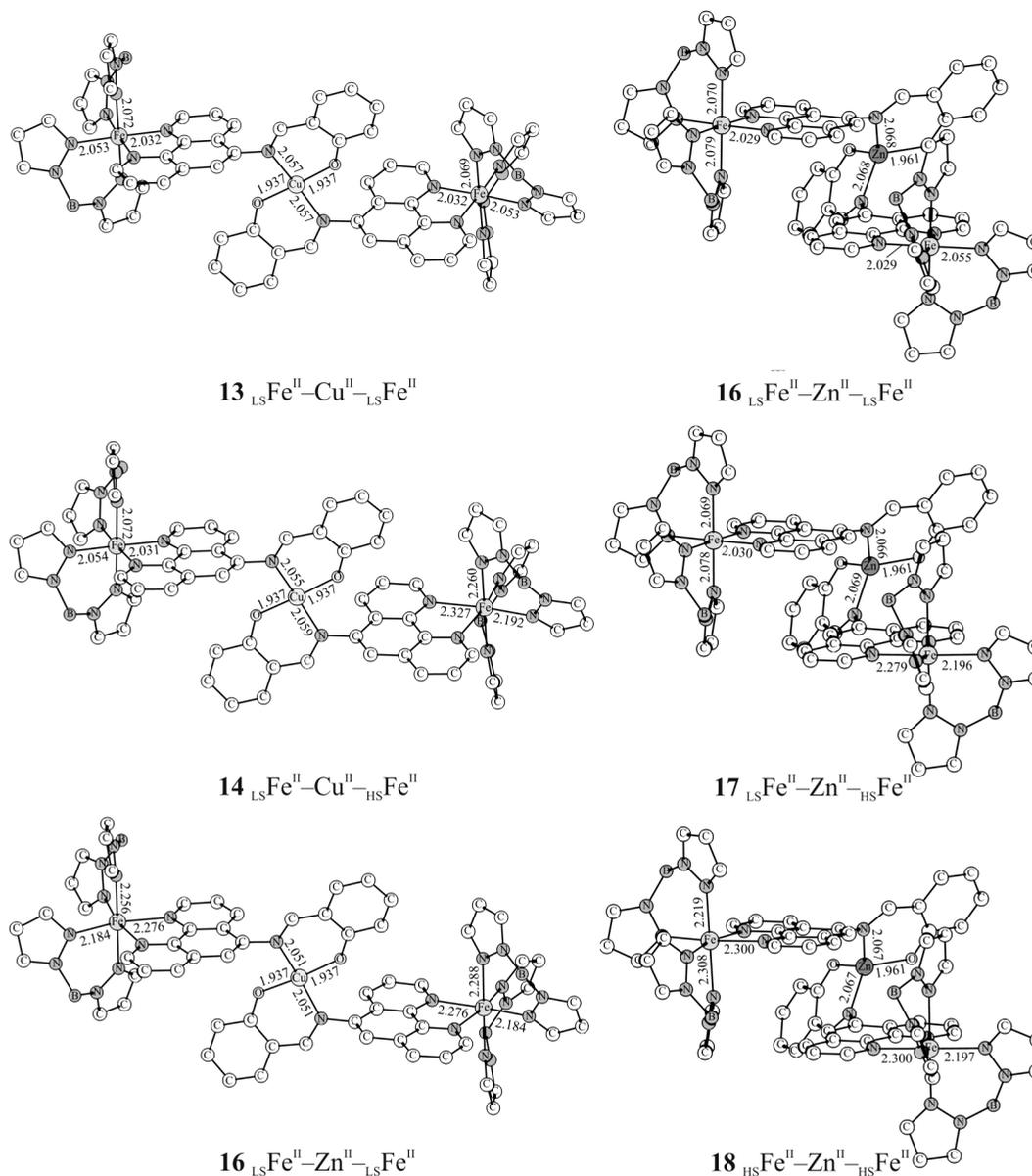
**Рис. 2.** Оптимизированные геометрии электромеров комплекса **1** ( $M = Ni$ ), рассчитанные методом DFT UB3LYP\*/6-311++G(d,p).

изомере **12**  ${}_{HS}Fe^{II}-{}_{HS}Ni^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  носят слабый антиферромагнитный характер (см. таблицу), в то время как два Fe-центра не взаимодействуют.

Относительные энергии изомеров комплекса **1** ( $M = Ni$ ) не превышают 9 ккал/моль, что указывает на термическую достижимость посредством механизмов спин-кроссовера и/или конфигурационной изомерии всех шести форм.

Вычисленные энергетические характеристики изомеров комплекса с бисхелатом меди **1** ( $M = Cu$ ) свидетельствуют о возможности протекания двух

последовательных спиновых переходов **13**  ${}_{LS}Fe^{II}-Cu^{II}-{}_{LS}Fe^{II} \rightleftharpoons$  **14**  ${}_{LS}Fe^{II}-Cu^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  и **14**  ${}_{LS}Fe^{II}-Cu^{II}-{}_{HS}Fe^{II} \rightleftharpoons$  **15**  ${}_{HS}Fe^{II}-Cu^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  (рис. 3). В изомере **14**, имеющем промежуточное спиновое состояние, обменные взаимодействия отсутствуют. В то же время в высокоспиновой структуре **15** предсказано слабое антиферромагнитное связывание всех металлоцентров (см. таблицу). Согласно полученным результатам расчетов, комплекс с бисалицилалдиминатом цинка **1** ( $M = Zn$ ) может претерпевать термически инициированные двухступенчатые спин-кроссовер перегруппировки



**Рис. 3.** Оптимизированные геометрии электромеров комплексов **1** (M = Cu, Zn), рассчитанные методом DFT UB3LYP\*/6-311++G(d,p).

на ионах железа  ${}_{LS}Fe^{II}-Zn^{II}-{}_{LS}Fe^{II} \rightleftharpoons {}_{LS}Fe^{II}-Zn^{II}-{}_{HS}Fe^{II} \rightleftharpoons {}_{HS}Fe^{II}-Zn^{II}-{}_{HS}Fe^{II}$  (см. таблицу). Несмотря на то, что в соединениях **1** (M = Cu, Zn) конфигурационная изомерия в координационном узле центрального иона металла нереализуема, ожидаемые спиновые переходы в терминальных фрагментах будут сопровождаться изменением количества неспаренных электронов в широком диапазоне, что позволяет рассматривать такие системы в качестве перспективных кандидатов для дизайна молекулярных переключателей.

Таким образом, посредством проведенного компьютерного моделирования [DFT UB3LYP\*/6-311++G(d,p)] трехъядерных соединений  $Fe^{II}-M^{II}-Fe^{II}$  (M = Co, Ni, Cu, Zn) с бисхелатным линкером выявлены комплексы, способные претерпевать механизмы двухступенчатого спин-кроссовера на ионах железа и конфигурационной изомерии в координационном узле центрального иона металла (M = Co, Ni). Слабые обменные взаимодействия между парамагнитными металлоцентрами не оказывают влияния на протекание ожидаемых

эффектов, сопровождаемых изменением спинового состояния системы в широком диапазоне. Следует отметить, что в отличие от изученных ранее тетракативных трехъядерных координационных соединений с линкером на основе триазапентадиеновых лигандов [20], предложенные в настоящей работе комплексы являются электронейтральными, что позволяет рассматривать их в качестве спиновых квантовых битов. Результаты теоретического моделирования открывают широкие возможности для направленного синтеза наиболее перспективных соединений и получения на их основе магнитно-активных материалов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программы Gaussian 16 [21] методом теории функционала плотности в приближении UB3LYP\*/6-311++G(d,p), корректно воспроизводящем энергетические характеристики механизмов спин-кроссовера в фенантролиновых комплексах железа [8, 9, 22, 23] и конфигурационной изомерии в бисхелатах металлов [24]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного взаимодействия ( $J$ , см<sup>-1</sup>) осуществляли посредством расчета всех возможных спиновых состояний изомеров в рамках формализма нарушенной симметрии [25] с применением формулы Ямагучи [26]. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рис. 1–3, получены при помощи программы ChemCraft [27], в качестве входных параметров для которой использованы декартовы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60019 мол\_а\_дк).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. M.A. Halcrow. Chichester: John Wiley & Sons, 2013, 564 p.

2. Senthil Kumar K., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 346. P. 176. doi 10.1016/j.ccr.2017.03.024
3. Aromi G., Gamez P., Roubeau O. In: *Spin States in Biochemistry and Inorganic Chemistry: Influence on Structure and Reactivity* / Eds M. Swart, M. Costas. Chichester: John Wiley & Sons, 2016. P. 263.
4. Halcrow M.A. // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26. N 14. P. 3523. doi 10.1016/j.poly.2007.03.033
5. Nihei M., Suzuki Y., Kimura N., Kera Y., Oshio H. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. P. 6946. doi 10.1002/chem.201300767
6. Milek M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 19. P. 11585. doi 10.1021/ic401960x
7. Минкин В.И., Стариков А.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 3. С. 475; Minkin V.I., Starikov A.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64. N 3. P. 475. doi 10.1007/s11172-015-0891-9
8. Старикова А.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И. // *Докл. АН.* 2015. Т. 460. № 1. С. 47; Starikova A.A., Minyaev R. M., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Doklady Chem.* 2015. Vol. 460. N 1. P. 5. doi 10.1134/S0012500815010024
9. Старикова А.А., Стегленко Д.В., Стариков А.Г., Минкин В.И. // *Докл. АН.* 2016. Т. 468. № 6. С. 166; Starikova A.A., Steglenko D.V., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Doklady Chem.* 2016. Vol. 468. N 1. P. 152. doi 10.1134/S0012500816050037
10. Минкин В. И., Ниворожкин Л. Е., Коробов М. С. // *Усп. хим.* 1994. Т. 63. № 4. С. 303; Minkin V.I., Nivorozhkin L.E., Korobov M.S. // *Russ. Chem. Rev.* 1994. Vol. 63. N 4. P. 289. doi 10.1070/RC1994v063n04ABEH000085
11. Willis J.B., Mellor D.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. Vol. 69. N 6. P. 1237. doi 10.1021/ja01198a001
12. Holm R.H., O'Connor M.J. // *Prog. Inorg. Chem.* 1971. Vol. 14. P. 241. doi 10.1002/9780470166154.ch5
13. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. // *Coord. Chem. Rev.* 1993. Vol. 126. N 1–2. P. 1. doi 10.1016/0010-8545(93)85032-Y
14. Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1178; Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 7. P. 1698. doi 10.1134/S1070363215070221
15. Харабаев Н.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 11. 1890; Kharabayev N.N., Starikov A.G., Minkin V.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 11. P. 2629. doi 10.1134/S1070363215110201
16. Харабаев Н.Н. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 4. С. 622; Kharabayev N.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 4. P. 756. doi 10.1134/S1070363217040156
17. Lee S.J., Lee S.S., Lah M.S., Hong J.-M., Jung J.H. // *Chem. Commun.* 2006. N 43. P. 4539. doi 10.1039/B611089D

18. Старикова А.А., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 482. № 1. С. 42; Starikova A.A., Minkin V.I. // Doklady Chem. 2018. Vol. 482. N 1. P. 181. doi 10.1134/S0012500818090021
19. Bally T. // Nat. Chem. 2010. Vol. 2. P. 165. doi 10.1038/nchem.564
20. Starikova A.A. // Chem. Pap. 2018. Vol. 72. N 4. P. 821. doi 10.1007/s11696-017-0195-7
21. 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, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
22. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // Pure Appl. Chem. 2017. Vol. 89. N 8. P. 985. doi 10.1515/pac-2016-1211
23. Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. N 30. P. 12103. doi 10.1039/c6dt01687a
24. Starikova A.A., Minyaev R.M., Starikov A.G., Minkin V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. N 24. P. 4203. doi 10.1002/ejic.201300264
25. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 5737. doi 10.1063/1.440939
26. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamanaka S., Okumura M., Yamaguchi K. // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 432. N 1. P. 343. doi 10.1016/j.cplett.2006.10.023
27. Chemcraft, version 1.7, 2013. <http://www.chemcraftprog.com>.

## Computer Design of Complexes Fe–M–Fe (M = Co, Ni, Cu, Zn) with Bis-Salicylaldiminate Linker Functionalized with 1,10-Phenanthroline

A. A. Starikova\* and V. I. Minkin

*Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University,  
pr. Stachki 194/2 Rostov-on-Don, 344090 Russia  
\*e-mail: alstar@ipoc.sfedu.ru*

Received September 3, 2018; revised November 19, 2018; accepted November 27, 2018

Density functional theory method UB3LYP\*/6-311++G(d,p) was applied to investigate geometrical, energetic and magnetic characteristics of the isomers of trinuclear complexes Fe<sup>II</sup>–M<sup>II</sup>–Fe<sup>II</sup> (M = Co, Ni, Cu, Zn) designed from two terminal iron-containing fragments connected by the linker based on the bis-salicylaldiminate of transition metal functionalized by 1,10-phenanthroline. It was shown that all investigated complexes are capable of undergoing two-step spin crossover on iron ions. In the systems with cobalt and nickel bis-chelates the possibility of realization of the intramolecular rearrangements via the mechanism of configurational isomerism was predicted.

**Keywords:** 1,10-phenanthroline, azomethine complexes, quantum chemical calculations, spin-crossover, configurational isomerism