

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ТРИАНГУЛЕНЬ

© 2020 г. М. Г. Чегерев, А. А. Старикова*, А. Г. Стариков, В. И. Минкин

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: aastarikova@srfedu.ru

Поступило в Редакцию 27 июля 2020 г.

После доработки 27 июля 2020 г.

Принято к печати 8 августа 2020 г.

С применением метода теории функционала плотности выполнено компьютерное моделирование аддуктов дикетонатов кобальта(II) с *o*-бензохиноном, модифицированным германийорганическими триангуленами различного размера. Энергетические характеристики изомеров комплексов зависят от терминальных заместителей в дикетонатах. Предсказан парамагнетизм всех состояний изученных молекул. Найдены системы, магнитные свойства которых переключаются в результате внутримолекулярного переноса электрона между ионом кобальта и лигандом.

Ключевые слова: комплексы кобальта, *o*-бензохинон, германийорганические полициклические соединения, валентная таутомерия, магнитные свойства

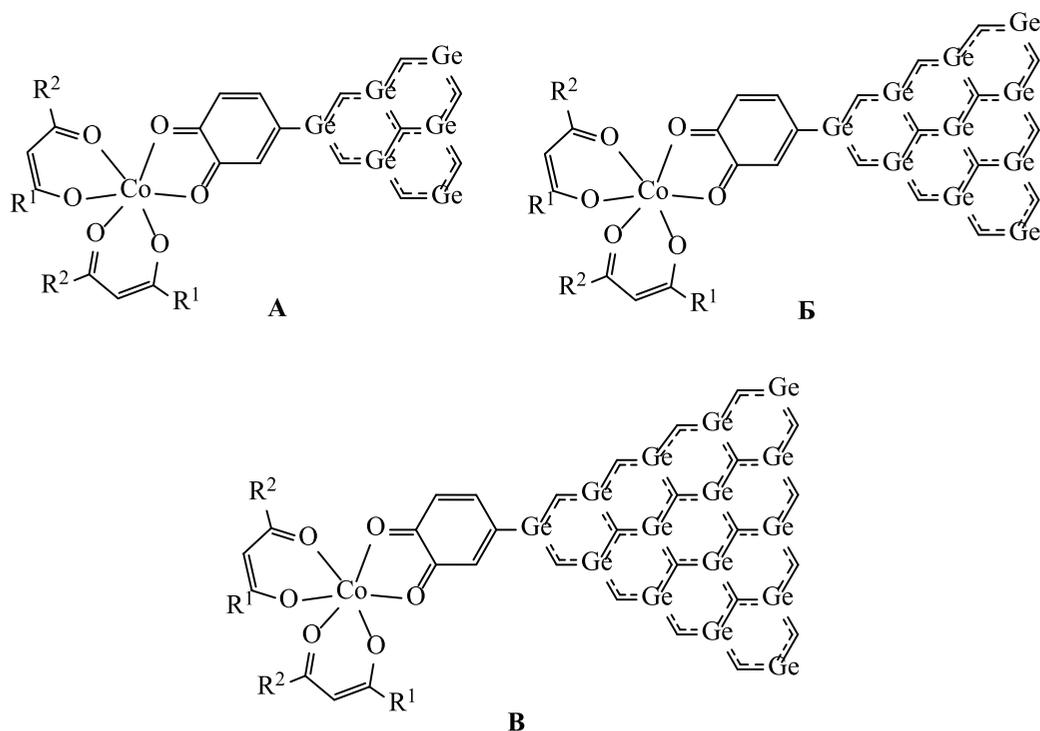
DOI: 10.31857/S0044460X20120148

Металлокомплексы с *o*-бензохиноновыми (диоксоленовыми) лигандами, обладающими богатым окислительно-восстановительным потенциалом [1, 2], привлекают внимание специалистов в области химии и материаловедения [3–7]. Электроноактивность металлических центров и органических фрагментов, приводящая к возникновению различных электронных изомеров (электромеров [8]), – отличительная особенность координационных соединений переходных металлов с редокс-лигандами. Такие молекулы обладают заметной чувствительностью к окружающей среде, и внешнее воздействие, например, свет, температура или давление, способно вызывать взаимопревращение изомеров [9]. К электронно-лабильным системам относятся валентно-таутомерные комплексы с двумя, по меньшей мере, редокс-активными центрами (ион металла и лиганд), между которыми происходит обратимый внутримолекулярный перенос электрона [1, 10–12]. Феномен ре-

докс-изомерии (валентной таутомерии) наиболее часто встречается в соединениях кобальта с производными *o*-бензохинона [7, 10–15]. Изомеры, участвующие в редокс-превращении, различаются распределением зарядов и, следовательно, имеют различные оптические, электронные и магнитные свойства, что указывает на потенциальное применение валентно-таутомерных соединений в молекулярных переключающих материалах и устройствах [4, 9, 16–18].

Особое внимание привлекают молекулы, имеющие в своем составе, кроме иона металла и редокс-лиганда, заместитель, придающий парамагнетизм всем электромерам вне зависимости от степени окисления и спинового состояния металлоцентра и окислительно-восстановительной формы лиганда. Исследованы соединения *d*-металлов с *o*-хинонами, замещенными нитронилнитроксильным радикалом [19–21], изучены гетероспиновые металлокомплексы с двумя редокс-актив-

Схема 1.



$R^1, R^2 = \text{Me}, \text{CF}_3$.

ными лигандами, в которых парамагнитная группа непосредственно связана с комплексообразователем [22, 23] или присоединена к азотистому основанию [24–26].

Недавно нами были выполнены квантово-химические расчеты аддуктов дикетонатов кобальта(II) и *o*-бензохинонов с триангуленовыми углеводородными группами [27]. Проведенное исследование позволило выявить перспективные гетероспиновые магнитно-активные соединения, склонные к протеканию термически управляемых валентно-таутомерных перегруппировок. Преимущество таких систем над предложенными ранее сериями комплексов кобальта с разными лигандами [28–30] заключается в уникальном свойстве триангуленовых заместителей, а именно, в увеличении количества неспаренных электронов с возрастанием числа шестичленных циклов в основании треугольника [31, 32]. Благодаря этому возможно повышение общего спина системы посредством расширения полициклической части лиганда.

Частичное замещение атомов углерода на атомы других элементов 14 группы в α -положениях триангуленовых колец [33, 34] приводит к формированию систем, сохраняющих свойства клас-

сических углеводородных аналогов феналенила [35–40], которые характеризуются ферромагнитными обменными взаимодействиями внутри полициклического фрагмента [31, 41–43].

С целью поиска соединений, потенциально способных к переключению магнитных свойств

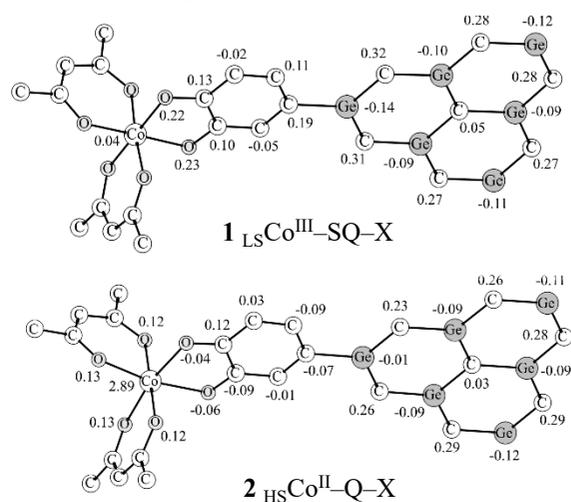


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в изомерах 1 и 2 комплекса А ($R^1 = R^2 = \text{Me}$), рассчитанное методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p). Здесь и далее атомы водорода опущены.

Таблица 1. Спин (S), полная энергия (E), энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$), относительная энергия (ΔE), значения оператора квадрата спина (S^2) и величина параметра обменных взаимодействий (J) в изомерах комплексов **A** ($R^1, R^2 = \text{Me}, \text{CF}_3$), рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p)

№	Изомер	S	E , ат. ед.	$E_{\text{стаб}}^a$		S^2	J , см ⁻¹
				ккал/моль			
$R^1 = R^2 = \text{Me}$							
1	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	1	-15153.033174	22.0	0.0	2.050	215
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}^b$	0	-15153.032186			1.040	
2	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	2	-15153.007556	5.9	16.1	6.602	-54
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1	-15153.008291			3.623	
$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{CF}_3$							
3	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	1	-15745.751538	21.4	0.0	2.052	266
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}$	0	-15745.750309			1.039	
4	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	2	-15745.732857	9.7	11.7	6.301	-41
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1	-15745.733409			3.329	
$R^1 = R^2 = \text{CF}_3$							
5	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	1	-16338.460865	21.9	0.0	2.055	351
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}$	0	-16338.459233			1.033	
6	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	2	-16338.450862	15.7	6.3	6.152	-31
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1	-16338.451283			3.185	

^a Здесь и далее энергии стабилизации вычислены относительно суммы энергий молекул дикетоната Co(II) и редокс-лиганда.

^b Здесь и далее состояние с нарушенной симметрией (broken symmetry – BS).

по механизму валентной таутомерии, методом теории функционала плотности (DFT) нами выполнено компьютерное моделирование электронного строения, энергетических параметров и магнитных свойств электромерных форм аддуктов **A–B** бис(ацетилацетонатов), бис(трифторацетилацетонатов) и бис(гексафторацетилацетонатов) кобальта(II) с *o*-бензохиноном, замещенным германийорганической триангуленовой группой. Исследована возможность внутримолекулярного переноса электрона в комплексах **A–B** (схема 1), оценены обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, сделаны выводы о влиянии включения атомов германия в триангуленовые кольца.

Как следует из результатов квантово-химических расчетов, основному состоянию комплекса бис(ацетилацетоната) кобальта **A** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) соответствует минимум на триплетной поверхности потенциальной энергии. Отсутствие в обсуждаемой структуре спиновой плотности на ионе металла и наличие по одному делокализованному электрону в *o*-бензохиноновом и полициклическом фрагментах (рис. 1) указывают на вхождение

в изомер **1** ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$ (X – полициклический фрагмент) трехвалентного низкоспинового иона кобальта и редокс-активного лиганда в анион-радикальной семихиноновой (SQ) форме. Спиновые плотности на смежных атомах органических радикалов имеют противоположные знаки (0.19 на атоме C бензохинонового кольца и -0.14 на атоме Ge производного феноленила), что, согласно сформулированному ранее правилу [44], позволяет ожидать реализацию ферромагнитного обмена. И действительно, поиск состояния с «нарушенной симметрией» (broken symmetry – BS) **1** ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}$ и последующая оценка обменного связывания свидетельствуют о сильных ферромагнитных взаимодействиях между органическими фрагментами (табл. 1). Следовательно, электромер **1** ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$ проявляет парамагнетизм во всем диапазоне температур.

Согласно распределению спиновой плотности, в изомере **2** соединения **A** ($R^1 = R^2 = \text{Me}$) (рис. 1) на ионе кобальта сосредоточено три неспаренных электрона, что позволяет приписать минимуму на квинтетной поверхности потенциальной энергии

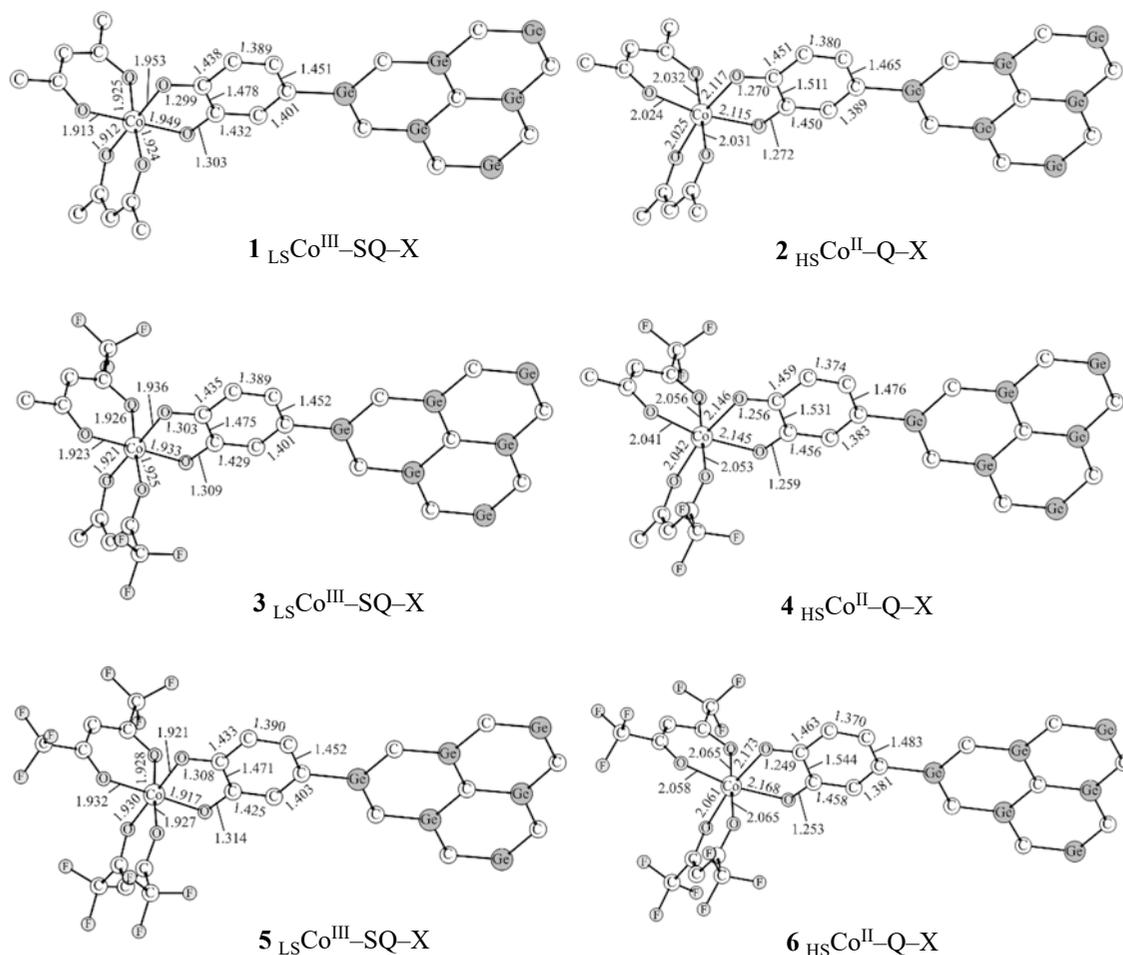


Рис. 2. Геометрические параметры изомеров комплексов **A** ($R^1, R^2 = Me, CF_3$), рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p). Здесь и далее длины связей приведены в Å.

электронное состояние ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$, включающее высокоспиновый двухвалентный ион металла и хинон (Q) в нейтральной форме. В структуре **2** ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$ предсказаны умеренные антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными центрами ${}_{HS}Co^{II}$ и X (табл. 1). Вычисленные параметры J соединения **A** ($R^1 = R^2 = Me$) в 2 раза превышают значения, найденные для аналогичного бис(ацетилацетонатного) комплекса, включающего углеводородный полициклический фрагмент [27]. Дестабилизация электромера **2** относительно основного состояния на 16.1 ккал/моль указывает на его термическую недостижимость. Таким образом, соединение **A** ($R^1 = R^2 = Me$) находится в триплетном состоянии **1** ${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$.

Электронное строение изомеров **3** и **4** бис(трифторацетилацетонатного комплекса) **A** ($R^1 = Me$,

$R^2 = CF_3$) аналогично строению структур **1** и **2** (табл. 1). Замена одной из метильных групп в дикетонном лиганде на группу CF_3 ожидаемо [30, 45, 46] приводит к сокращению энергетической щели между низко- (${}_{LS}Co^{III}-SQ-X$, **3**) и высокоспиновым (${}_{HS}Co^{II}-Q-X$, **4**) электромерами (рис. 1, табл. 1). Однако расчетное значение $\Delta E = 11.7$ ккал/моль свидетельствует о низкой вероятности термически инициированного внутримолекулярного переноса электрона.

Оттягивание спиновой плотности сильными электроноакцепторными заместителями CF_3 в дикетонных фрагментах высокоспинового изомера **6** ${}_{HS}Co^{II}-Q-X$ бис(гексафторацетилацетоната) кобальта **A** ($R^1 = R^2 = CF_3$) способствует усилению альтернирования связей в *o*-бензохиноновом кольце и формированию межатомных расстояний, ха-

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E), энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$), относительная энергия (ΔE), значения оператора квадрата спина (S^2) и величина параметра обменных взаимодействий (J) в изомерах комплексов **Б** ($R^1, R^2 = \text{Me}, \text{CF}_3$), рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p)

№	Изомер	S	E , ат. ед.	$E_{\text{стаб}}$		S^2	J , см ⁻¹
				ккал/моль			
$R^1 = R^2 = \text{Me}$							
7	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	3/2	-23636.544781	22.1	0.0	3.840	123
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}^6$	1/2	-23636.543654			1.829	
8	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	5/2	-23636.518926	5.9	16.2	9.397	-31
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1/2	-23636.519772			3.421	
$R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{CF}_3$							
9	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	3/2	-24229.263103	21.5	0.0	3.842	156
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}$	1/2	-24229.261667			1.829	
10	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	5/2	-24229.244178	9.6	11.9	9.093	-24
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1/2	-24229.244828			3.123	
$R^1 = R^2 = \text{CF}_3$							
11	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$	3/2	-24821.972502	22.1	0.0	3.845	210
	${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X BS}$	1/2	-24821.970566			1.823	
12	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$	5/2	-24821.962448	15.8	6.3	8.963	-22
	${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X BS}$	1/2	-24821.963035			3.021	

рактрных для нейтральной Q-формы редокс-лиганда (рис. 2). Такие геометрические изменения стабилизируют высокоспиновое состояние, что находит отражение в уменьшении разности энергий между структурами **5** и **6** до величины 6.3 ккал/моль, при которой возможен валентно-таутомерный переход (1) [9, 11].



Термодинамическая устойчивость молекулярного комплекса **6** ${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$ к диссоциации на исходные молекулы дикетоната кобальта(II) и замещенного *o*-бензохинона (табл. 1) позволяет ожидать завершенность редокс-процесса. Сильный ферромагнитный обмен в низкоспиновом изомере и слабое антиферромагнитное связывание в высокоспиновом электромере (табл. 1) не препятствуют изменению спина системы от $S = 1$ до $S = 2$. Таким образом, соединение **A** ($R^1 = R^2 = \text{CF}_3$) перспективно для дизайна молекулярных переключателей.

При теоретическом изучении комплексов **Б** ($R^1, R^2 = \text{Me}, \text{CF}_3$) зависимость энергетических характеристик изомеров от количества аннелированных колец в полициклическом заместителе не обнаружена: соединения на основе бис(ацетилацетоната) и бис(трифторацетилацетоната) кобальта находят-

ся в основном низкоспиновом состоянии ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$ (табл. 2). Судя по предсказанным величинам относительной энергии и энергии стабилизации электромеров **11** ${}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-SQ-X}$ и **12** ${}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{-Q-X}$, в комплексе **Б** ($R^1, R^2 = \text{CF}_3$) возможна валентная таутомерия. Длины связей (рис. 3) в координационном узле и бензохиноновом кольце комплекса **Б** ($R^1 = R^2 = \text{CF}_3$) близки к найденным величинам в соединении **A** ($R^1 = R^2 = \text{CF}_3$) (рис. 2), что указывает на несущественное влияние размера полициклического фрагмента на расстояния между атомами в редокс-активной части аддукта.

Германийорганический заместитель в изомерах **11** и **12** с двумя локализованными неспаренными электронами представляет собой единый парамагнитный центр благодаря сильному ферромагнитному обмену внутри треугольного фрагмента [31, 41–43]. Как показали расчеты параметров обменного связывания в электромерах **11** и **12** (табл. 2), расширение триангуленового заместителя не приводит к изменению характера обмена, но сопровождается некоторым ослаблением величин J , обусловленным увеличением расстояния между парамагнитными центрами ввиду делокализации неспаренных электронов полицикла. Полученные теоретические данные позволяют заключить, что

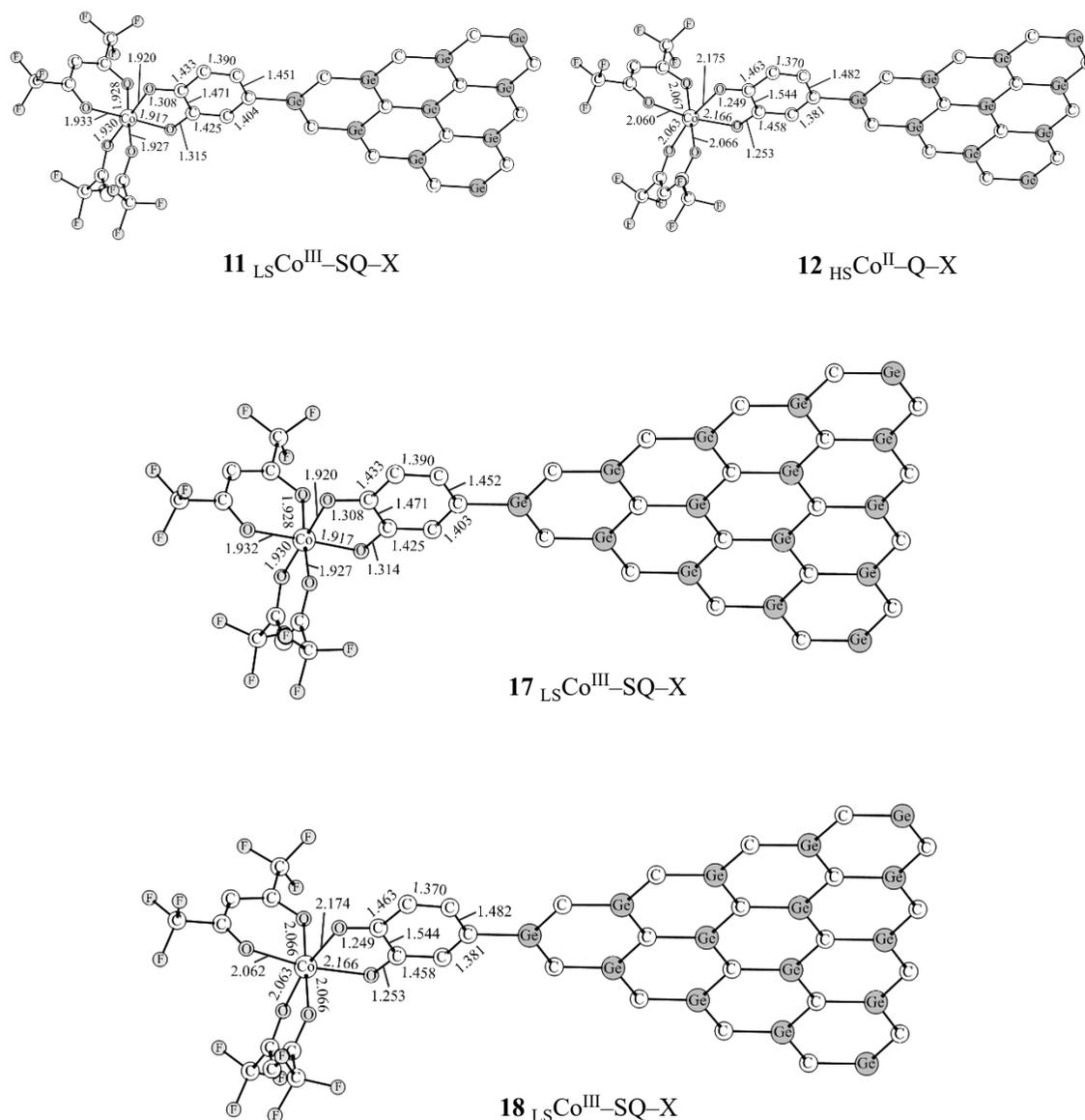
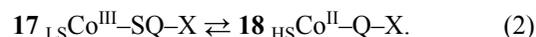


Рис. 3. Геометрические параметры валентно-таутомерных изомеров комплексов **Б** и **В** ($R^1 = R^2 = CF_3$), рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p).

комплекс **Б** ($R^1 = R^2 = CF_3$) потенциально способен к термически инициированной валентной таутомерии с ожидаемым переходом системы из квадратного в секстетное спиновое состояние.

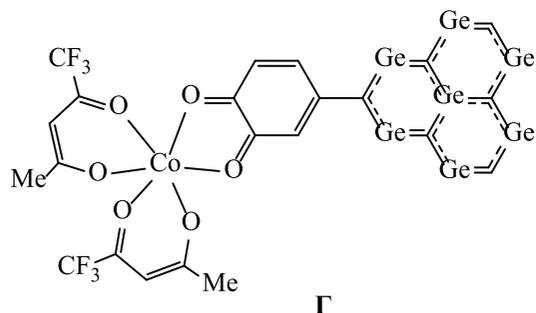
В заключение рассмотрим комплексы **В**, в которых германийорганический заместитель имеет в основании треугольника 4 шестичленных цикла. Согласно результатам расчетов соединений **В** ($R^1, R^2 = Me, CF_3$), только в комплексе бис(гексафторацетилацетоната) кобальта проявляется валентная таутомерия (рис. 3, табл. 3), что подтверждает

сделанные ранее выводы о независимости энергетических параметров и геометрических характеристик координационного узла от размера полициклического фрагмента. Увеличение размера триангуленового заместителя приводит к повышению количества электронов в системе: ожидаемый редокс-изомерный переход (2) сопровождается переключением спинового состояния с $S = 2$ до $S = 3$.



Несмотря на ослабление обменного связывания в структурах **17** и **18** (табл. 3), по сравнению

Схема 2.



Г

с предсказанными в электромерах **5**, **6** (табл. 1) и **11**, **12** (табл. 2), оба изомера **17**, **18** комплекса **B** ($R^1 = R^2 = CF_3$) характеризуются ненулевыми обменными взаимодействиями, и это делает комплекс **B** подходящим кандидатом для дизайна молекулярной памяти или спиновых квантовых битов.

Среди изученных ранее комплексов с триангуленовыми углеводородными заместителями [27] производные бис(трифторацетилацетоната) кобальта(II) также обладали валентной таутомерией: вычисленная разность энергий в комплексах [27] на 3–4 ккал/моль меньше, чем аналогичные величины для рассмотренных соединений с герма-

нийорганическими триангуленами. Можно предположить, что энергетические характеристики соединений **A–B** зависят от положения (α или β) атомов германия в триангулене. С целью проверки данной гипотезы исследован комплекс **Г** (схема 2).

Размещение атомов германия в β -положениях полициклического заместителя приводит к значительному изменению электронного и геометрического строения триангуленового фрагмента комплекса **Г** (рис. 4). Согласно расчетам, в низкоспиновом изомере **1a** $LSCo^{III}-SQ-X$ один из двух β -атомов Ge выходит из плоскости полицикла и его пространственное окружение становится пирамидальным. Такое искажение цикла приводит к разрушению единой сопряженной sp^2 -гибризованной системы и сопровождается локализацией спиновой плотности (0.60) на p -орбитали вышедшего из плоскости атома Ge. Подобное поведение, вероятнее всего, обусловлено слабовыраженной склонностью к образованию кратных связей атома углерода с элементом, находящимся ниже в подгруппе углерода [47]. Величины межатомных расстояний (~ 1.95 Å) Ge–C (Ge – вышедший из плоскости полицикла атом германия) близки к значениям, характерным для ординарных связей Ge–

Таблица 3. Спин (S), полная энергия (E), энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$), относительная энергия (ΔE), значения оператора квадрата спина (S^2) и величина параметра обменных взаимодействий (J) в изомерах комплексов **B** ($R^1, R^2 = Me, CF_3$), рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p)

№	Изомер	S	E , ат. ед.	$E_{\text{стаб}}$, ΔE ккал/моль		S^2	J , cm^{-1}
				$E_{\text{стаб}}$	ΔE		
$R^1 = R^2 = Me$							
13	$LSCo^{III}-SQ-X$	2	-34231.049123	22.1	0.0	6.122	75
	$LSCo^{III}-SQ-X BS^b$	1	-34231.048096			3.112	
14	$HSCo^{II}-Q-X$	3	-34231.023290	5.9	16.2	12.684	-19
	$HSCo^{II}-Q-X BS$	0	-34231.024065			3.706	
$R^1 = Me, R^2 = CF_3$							
15	$LSCo^{III}-SQ-X$	2	-34823.767358	21.5	0.0	6.124	95
	$LSCo^{III}-SQ-X BS$	1	-34823.766051			3.111	
16	$HSCo^{II}-Q-X$	3	-34823.748487	9.6	11.8	12.373	-15
	$HSCo^{II}-Q-X BS$	0	-34823.749080			3.401	
$R^1 = R^2 = CF_3$							
17	$LSCo^{III}-SQ-X$	2	-35416.476701	22.0	0.0	6.127	130
	$LSCo^{III}-SQ-X BS$	1	-35416.474914			3.106	
18	$HSCo^{II}-Q-X$	3	-35416.466836	15.8	6.2	12.241	-14
	$HSCo^{II}-Q-X BS$	0	-35416.467386			3.298	

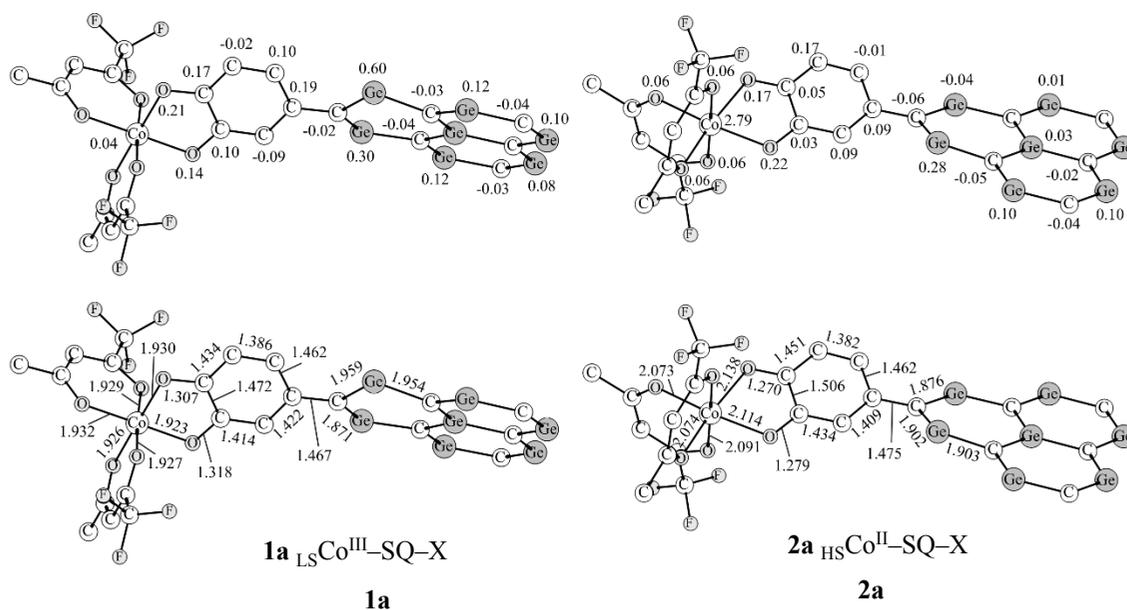


Рис. 4. Распределение спиновой плотности, геометрические, энергетические и магнитные характеристики изомеров комплекса Γ , рассчитанные методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p). Вверху приведены значения спиновой плотности на отдельных атомах, внизу – избранные длины связей.

C, а гибридизацию атомных орбиталей можно описать как sp_3 (рис. 4). Геометрические изменения в полициклическом заместителе находят отражение в магнитных свойствах изомера: из-за близости неспаренных электронов ожидаются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия ($J = -726 \text{ см}^{-1}$), и основное состояние $1a_{LS}Co^{III}-SQ-X$ становится диамагнитным.

Поиск высокоспинового изомера $2a$ на квинтетной поверхности потенциальной энергии привел к структуре, в которой длины связей *o*-бензохинового фрагмента имеют промежуточное значение между предсказанными в изомерах $4_{HS}Co^{II}-Q-X$ (рис. 2) и $1a_{LS}Co^{III}-SQ-X$, а спиновая плотность триангулена практически полностью перенесена на редокс-активный лиганд, что позволяет приписать обсуждаемому электромеру $2a$ форму $HS Co^{II}-SQ-X$ (рис. 4). Расчет состояния с нарушенной симметрией (BS) и последующая оценка параметра обмена предсказывают сильное ферромагнитное обменное связывание между высокоспиновым двухвалентным ионом кобальта и семихиновым (SQ) анион-радикалом ($J = 138 \text{ см}^{-1}$).

Разность энергий между электромерами $1a$ и $2a$ комплекса Γ (6.1 ккал/моль) почти в 2 раза меньше, чем в аналогичном комплексе **A** ($R^1 = Me$, $R^2 = CF_3$) с α -положением атомов германия в фе-

налениле (табл. 1). Следовательно, энергетически и электронными характеристиками аддуктов **A–B** можно управлять не только варьированием заместителей в дикетонатных лигандах, но и выбором положения гетероатомов в триангуленовом фрагменте. Предсказанный переход (3) не является классическим валентно-таутомерным, он обусловлен переносом заряда с полициклического заместителя X на металл через редокс-активный лиганд.



Таким образом, выполненное методом DFT UB3LYP*/6-311++G(d,p) компьютерное моделирование комплексов на основе дикетонатов кобальта(II) и *o*-бензохиновых лигандов с германийорганическими триангуленовыми заместителями позволило выявить магнитно-активные гетероспиновые системы. Комплексы бис(гексафторацетилацетоната) кобальта склонны к проявлению термически-иницированных валентно-таутомерных переходов не зависимо от размера полициклического заместителя. Сравнение полученных результатов с данными для аналогичных комплексов с фрагментом углеводородного феноленила в редокс-лиганде [27] показывает усиление обменного связывания при частичной замене атомов углерода на атомы германия. Благодаря взаимодействующим

щим парамагнитным центрам во всех перегруппировывающихся электромерах, изученные комплексы можно рассматривать в качестве молекулярных переключателей и спиновых квантовых битов. Размещение атомов германия в β -положениях триангулена приводит к реализации необычного редокс-процесса, заключающегося в переносе заряда с полициклического заместителя на металл через редокс-активный лиганд. Ряды магнитно-активных соединений с замещенным *o*-бензохиноном могут быть расширены за счет использования в качестве вспомогательных лигандов тетраденатных макроциклических азотсодержащих оснований [7, 11, 12, 15], что открывает перспективы для дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программы Gaussian 16 [48] методом теории функционала плотности в приближении UB3LYP*/6-311++G(d,p), корректно воспроизводящем энергетические и магнитные характеристики комплексов кобальта с редокс-активными лигандами [23, 49–53]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур без наложения ограничений по симметрии с проверкой стабильности DFT волновой функции. Параметры обменного взаимодействия (J , см⁻¹) находили посредством расчета всех возможных спиновых состояний изомеров в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry) [54] с применением формулы Ямагучи [55]. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рис. 1–4, получены при помощи программы ChemCraft [56], в качестве входных параметров для которой использованы декартовы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajput A., Sharma A.K., Barman S.K., Saha A., Mukherjee R. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 414. P. 213240. doi 10.1016/j.ccr.2020.213240
2. Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. Vol. 253. N 3–4. P. 291. doi 10.1016/j.ccr.2008.02.004
3. Чегерев М.Г., Пискунов А.В. // *Коорд. хим.* 2018. Т. 44. № 2. С. 109; Chegerev M.G., Piskunov A.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 44. N 4. P. 258. doi 10.1134/S1070328418040036
4. Drath O., Boskovic C. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 375. P. 256. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.025
5. Witt A., Heinemann F.W., Sproules S., Khusniyarov M.M. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. N 35. P. 11149. doi 10.1002/chem.201402129
6. Pierpont C.G. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. N 20. P. 9766. doi 10.1021/ic201237d
7. Dei A., Sorace L. // *Appl. Magn. Res.* 2010. Vol. 38. P. 139. doi 10.1007/s00723-010-0121-4
8. Bally T. // *Nature Chem.* 2010. Vol. 2. N 3. P. 165. doi 10.1038/nchem.564
9. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. M.A. Halcrow Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 564 p.
10. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. N 15. P. 4951. doi 10.1021/ja00535a021
11. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 268. P. 23. doi 10.1016/j.ccr.2014.01.014
12. Gransbury G.K., Boulon M.-E., Petrie S., Gable R.W., Mulder R.J., Sorace L., Stranger R., Boskovic C. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 7. P. 4230. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b03291
13. Poneti G., Mannini M., Cortigiani B., Poggini L., Sorace L., Otero E., Sainctavit P., Sessoli R., Dei A. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. N 20. P. 11798. doi 10.1021/ic4011949
14. Wu S.-Q., Liu M., Gao K., Kanegawa S., Horie Y., Aoyama G., Okajima H., Sakamoto A., Baker M.L., Huzan M.S., Bencok P., Abe T., Shiota Y., Yoshizawa K., Xu W., Kou H.-Z., Sato O. // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. P. 1992. doi 10.1038/s41467-020-15988-1
15. Gransbury G.K., Livesay B.N., Janetzki J.T., Hay M.A., Gable R.W., Shores M.P., Starikova A., Boskovic C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. N 24. P. 10692. doi 10.1021/jacs.0c01073
16. Molecular Switches / Eds. Feringa B.L., Browne W.R. Wiley-VCH: Weinheim, 2011. 824 p.
17. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 289-290. P. 149. doi 10.1016/j.ccr.2014.10.012

18. *Sato O.* // Nature Chem. 2016. Vol. 8. N 7. P. 644. doi 10.1038/nchem.2547
19. *Shultz D.A., Vostrikova K.E., Bodnar S.H., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Kirk M.L., Depperman E.C., Kampf J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. N 6. P. 1607. doi 10.1021/ja020715x
20. *Kirk M.L., Shultz D.A.* // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. N 1. P. 218. doi 10.1016/j.ccr.2012.07.007
21. *Tichnell C.R., Shultz D.A., Popescu C.V., Sokirniy I., Boyle P.D.* // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N 9. P. 4466. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00298
22. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S., Fukin G.K., Cherkasov V.K.* // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N 13. P. 6078. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00912
23. *Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S., Starikov A.G., Smolyaninov I.V., Berberova N.T., Fukin G.K., Cherkasov V.K.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 489. P. 1. doi 10.1016/j.ica.2019.02.002
24. *Bubnov M., Cherkasova A., Teplova I., Kopylova E., Fukin G., Samsonov M., Bogomyakov A., Fokin S., Romanenko G., Cherkasov V., Ovcharenko V.* // Polyhedron. 2016. Vol. 119. P. 317. doi 10.1016/j.poly.2016.09.020
25. *Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V., Fukin G.K., Rumyantsev R.V., Bogomyakov A.S., Knyazev A.V., Cherkasov V.K.* // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 24. P. 14751. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02597
26. *Bubnov M., Teplova I., Kozhanov K., Rumyantsev R., Fukin G., Bogomyakov A., Cherkasov V.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. Vol. 486. P. 113. doi 10.1016/j.ica.2018.10.024
27. *Starikov A.G., Starikova A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Boldyrev A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2020. Vol. 740. P. 137073. doi 10.1016/j.cplett.2019.137073
28. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 4. С. 672; *Starikov A.G., Starikova A.A., Minkin V.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 4. P. 859. doi 10.1134/S1070363216040174
29. *Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 1. С. 104; *Starikov A.G., Starikova A.A., V.I. Minkin,* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 1. P. 98. doi 10.1134/S1070363217010169
30. *Старикова А.А., Минкин В.И.* // Усп. хим. 2018. Т. 87. №. 11. С. 1049; *Starikova A.A., Minkin V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2018. Vol. 87. N 11. P. 1049. doi 10.1070/RCR4837
31. *Ovchinnikov A.A.* // Theor. Chem. Acc. 1978. Vol. 47. P. 297. doi 10.1007/BF00549259
32. *Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-electron Compounds* / Ed. R. Hicks. Wiley: Chichester, 2011, 588 p.
33. *Гапуренко О.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И.* // Доклады АН. 2013. Т. 448. № 3. P. 301; *Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Starikov A.G., Minkin V.I.* // Dokl. Chem. 2013. Vol. 448. N 1. P. 23. doi 10.1134/S0012500813010072
34. *Gapurenko O.A., Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // J. Comput. Chem. 2015. Vol. 36. N 29. P. 2193. doi 10.1002/jcc.24199
35. *Itkis M.E., Chi X., Cordes A.W., Haddon R.C.* // Science. 2002. Vol. 296. N 5572. P. 1443. doi 10.1126/science.1071372
36. *Pal S.K., Itkis M.E., Tham F.S., Reed R.W., Oakley R.T., Haddon R.C.* // Science. 2005. Vol. 309. N 5732. P. 281. doi 10.1126/science.1112446
37. *Train C., Norel L., Baumgarten M.* // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. N 19–20. P. 2342. doi 10.1016/j.ccr.2008.10.004
38. *Morita Y., Nishida S., Murata T., Moriguchi M., Ueda A., Satoh M., Arifuku K., Sato K., Takui T.* // Nat. Mater. 2011. Vol. 10. P. 947. doi 10.1038/nmat3142
39. *Nishida S., Kawai J., Moriguchi M., Ohba T., Haneda N., Fukui K., Fuyuhiko A., Shiomi D., Sato K., Takui T., Nakasuji K., Morita Y.* // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. N 36. P. 11904. doi 10.1002/chem.201301783
40. *Baumgarten M.* // Phys. Status Solidi (B). 2019. Vol. 256. N 9. P. 1800642. doi 10.1002/pssb.201800642
41. *Melle-Franco M.* // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. N 25. P. 5387. doi 10.1039/C5CC01276G
42. *Sharma V., Som N., Dabhi S.D., Jha P.K.* // Chem. Select. 2018. Vol. 3. N 8. P. 2390. doi 10.1002/slct.201703054
43. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Boldyrev A.I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. N 3. P. 1288. doi 10.1039/C9CP05922A
44. *Baumgarten M., Karabunarliev S.* // Chem. Phys. 1999. Vol. 244. N 1. P. 35. doi 10.1016/S0301-0104(99)00090-7
45. *Старикова А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 812; *Starikova A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 4. P. 812. doi 10.1007/s11172-014-0514-x
46. *Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I.* // Comput. Theor. Chem. 2016. Vol. 1076. P. 74. doi 10.1016/j.comptc.2015.12.012
47. *Sasamori T., Tokitoh N.* In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry / Ed. R.A. Scott. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. P. 1. doi 10.1002/0470862106.ia301
48. *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 J.A., Jr., 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.
49. Sato D., Shiota Y., Juhasz G., Yoshizawa K. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2010. Vol. 114. N 49. P. 12928. doi 10.1021/jp107391x
50. Biswas M.K., Patra S.C., Maity A.N., Ke S.-C., Weyhermüller T., Ghosh P. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 18. P. 6538. doi 10.1039/C3DT00038A
51. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // *Pure Appl. Chem.* 2018. Vol. 90. N 5. P. 811. doi 10.1515/pac-2017-0803
52. Piskunov A.V., Pashanova K.I., Bogomyakov A.S., Smolyaninov I.V., Starikov A.G., Fukin G.K. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. N 42. P. 15049. doi 10.1039/C8DT02733A
53. Ershova I.V., Smolyaninov I.V., Bogomyakov A.S., Fedin M.V., Starikov A.G., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Piskunov A.V. // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48. N 28. P. 10723. doi 10.1039/C9DT01424A
54. Noodleman L. // *J. Chem. Phys.* 1981. Vol. 74. P. 5737. doi 10.1063/1.440939.
55. 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.
56. Chemcraft, version 1.8, 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>.

Electronic Structure and Magnetic Properties of Mixed-Ligand Cobalt Complexes Containing Organogermanium Triangulenes

M. G. Cherev, A. A. Starikova*, A. G. Starikov, and V. I. Minkin

Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia
*e-mail: aastarikova@sfsu.ru

Received July 27, 2020; revised July 27, 2020; accepted August 8, 2020

Computational modeling of cobalt(II) diketonate adducts with *o*-benzoquinones modified with organogermanium cycles of various sizes was performed with the use of density functional theory method. Energy characteristics of the isomers of the investigated compounds were ascertained to be controlled by substituents in terminal diketone ligands. Paramagnetism of all the states of studied molecules has been predicted. The systems, magnetic properties of which can be switched as a result of intramolecular electron transfer between the cobalt ion and organic radical, were revealed.

Keywords: cobalt complexes, *o*-benzoquinone, organogermanium polycyclic compounds, valence tautomerism, magnetic properties