

УДК 541.67

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С АЗОМЕТИНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А. А. Старикова*, М. Г. Чегерев, А. Г. Стариков, академик РАН В. И. Минкин

Поступило 05.12.2018 г.

Методом теории функционала плотности (DFT UTPSSh/6-311++G(d, p)) изучены геометрические, энергетические и магнитные характеристики биядерных соединений 5,6-бис(салицилиденимино)-1,10-фенантролина с кобальтом и железом. Посредством достройки координационной сферы ионов металлов вспомогательными лигандами сконструированы комплексы, содержащие два магнитно-активных фрагмента, способные демонстрировать спин-кроссовер и валентную таутомерию. Эти эффекты обеспечивают варьирование спиновых состояний в широком диапазоне, что наделяет изученные соединения свойствами молекулярных переключателей и спиновых кубитов.

Ключевые слова: комплексы железа, соединения кобальта, 1,10-фенантролин, *o*-бензохинон, магнитные свойства, спин-кроссовер, валентная таутомерия, теория функционала плотности.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652487136-40>

Магнитно-активные координационные соединения рассматриваются в качестве перспективной основы устройств молекулярной электроники и спинтроники [1]. Такие электронно-лабильные молекулы способны к обратимым перегруппировкам между изомерными (электромерными [2]) формами с различными химическими и физическими характеристиками в результате направленных внешних воздействий. Наиболее распространёнными механизмами переключения спиновых состояний и соответственно магнитных свойств комплексов переходных металлов являются спин-кроссовер (СКО) [3] и редокс-изомерия, или валентная таутомерия (ВТ) [4]. Последний эффект обусловлен внутримолекулярным переносом электрона между ионом металла и редокс-активным лигандом. Классическими примерами ВТ-систем являются октаэдрические комплексы кобальта с двумя *o*-хинонами, в которых координационная сфера иона металла построена вспомогательным N-донорным (например, бипиридилным) лигандом [5].

Явление СКО, детально изученное в соединениях Fe(II), Fe(III) и Co(II) [3], происходит за счёт переходов центрального иона металла между низкоспиновым (low-spin, LS) и высокоспиновым (high-spin, HS) состояниями. Важную роль в таких системах играют лиганды, сила поля которых определяет термодинамику СКО-процесса. При конструировании

комплексов, претерпевающих спиновые переходы на ионе металла, применяют N- и O-донорные лиганды. Обширный класс СКО-систем представлен соединениями октаэдрического двухвалентного железа с азотсодержащими лигандами [6], например производными 1,10-фенантролина. Экспериментально [7] и посредством квантово-химических расчётов [8–10] исследована способность таких комплексов проявлять термо- и фотоиндуцированные внутримолекулярные перегруппировки, приводящие к изменению магнитных свойств. В соединениях кобальта спиновые переходы, как правило, протекают в молекулах с пентакоординированным центральным ионом [3].

В настоящей работе 5,6-бис(салицилиденимино)-1,10-фенантролин **L** [11] рассмотрен в качестве полифункционального лиганда, способного формировать как СКО-, так и ВТ-центры (рис. 1). Посредством формирования салицилидениминовых (salen) комплексов кобальта или железа и их последующего аддуктообразования с одной или двумя молекулами пиридина может быть достигнута сила поля лигандов, достаточная для протекания термически инициированных СКО-переходов. С другой стороны, координация бис-*o*-бензохинонового комплекса кобальта к фенантролину (phen) позволит получить редокс-активный центр.

С целью использования механизмов СКО и ВТ в качестве движущих сил, приводящих к переключению спиновых состояний, выяснения возможности протекания в одной молекуле различных спиновых переходов, а также установления характера

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

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

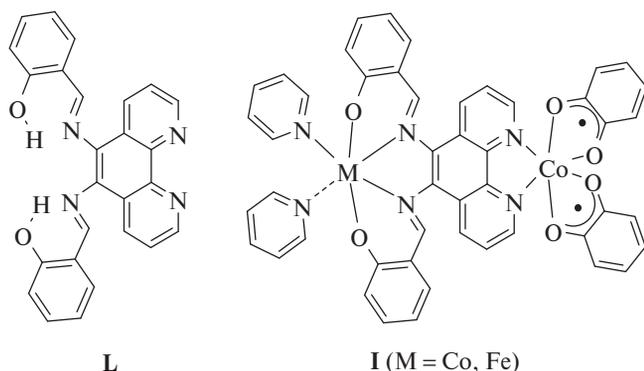


Рис. 1. Формулы 5,6-бис(салицилиденимино)-1,10-фенантролина **L** и комплексов **I** ($M = \text{Co}, \text{Fe}$).

и силы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами методом теории функционала плотности (DFT) мы изучили строение, энергетические и магнитные свойства биядерных гомо- и гетерометаллических соединений **I** ($M = \text{Co}, \text{Fe}$, рис. 1).

Расчёты проводили с использованием программы Gaussian 09 [12]. Выбранное приближение (DFT UTPSSh/6-311++G(d, p)) корректно воспроизводит энергетические и магнитные характеристики СКО-комплексов [13]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путём полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного взаимодействия (J , см^{-1}) осуществляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [14] с применением метода обобщённой проекции спина, предложенного Ямагучи (Yamaguchi) [15].

Согласно полученным результатам, основным состоянием комплекса **I** ($M = \text{Co}$) является структура $1_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-1_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{SQCat}$, включающая низкоспиновые ионы металла в различных окислительных состояниях: ион кобальта в салицилидениновом фрагменте имеет степень окисления +2, в то время как металл, связанный с редокс-активными лигандами, находится в диамагнитной форме $1_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}$ (табл. 1, рис. 2). Один из *o*-бензохинонов входит в состав комплекса в виде дианиона (катехола Cat), а второй стабилизируется в анион-радикальном семихиноновом SQ-состоянии. Неспаренный электрон, делокализованный по донорным атомам редокс-активного фрагмента, не взаимодействует с парамагнитным центром $1_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}$, что может быть объяснено их взаимной удалённостью.

Изомер **2** $1_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}-1_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{SQCat}$ на квинтетной ППЭ, включающий высокоспиновый ион кобальта

в салицилидениновой части комплекса **I** ($M = \text{Co}$), дестабилизирован относительно основного состояния на $4,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина находится в диапазоне значений, характерных для протекания термически инициированных СКО-перегруппировок [3], что позволяет ожидать переключение магнитных свойств в результате спинового перехода $1 \rightleftharpoons 2$.

Дестабилизация электромера $3_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{II}}-1_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{SQSQ}$ на $7,7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно основного состояния делает возможной перегруппировку $1 \rightleftharpoons 3$, обусловленную внутримолекулярным переносом электрона между катехолатом и ионом металла с переходом последнего в высокоспиновое состояние ($1_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}$). Вычисленные значения параметров J в структуре **3** указывают на антиферромагнитное взаимодействие между спинами неспаренных электронов высокоспинового двухвалентного иона кобальта и антиферромагнитно связанных анион-радикальных лигандов (табл. 1), что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по *o*-семихиноновым комплексам кобальта [4]. В то же время обмен между двумя металлоцентрами носит слабый ферромагнитный характер ($J = 2 \text{ см}^{-1}$).

Как следует из вычисленных энергетических параметров соединения **I** ($M = \text{Co}$), формирование высокоспиновой структуры $4_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}-1_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{SQSQ}$ возможно как посредством СКО на пентакоординированном ионе кобальта ($3 \rightleftharpoons 4$), так и в результате ВТ между металлоцентром в октаэдрическом окружении и *o*-бензохиноном ($2 \rightleftharpoons 4$). Характер и сила обменных взаимодействий в электромере **4** аналогичны предсказанным для структуры **2**: три парамагнитных центра редокс-активной части комплекса антиферромагнитно связаны, а спины неспаренных электронов ионов металла взаимодействуют ферромагнитно (табл. 1). Таким образом, комплекс **I** ($M = \text{Co}$) представляет собой уникальный пример гомометаллической системы, способной демонстрировать два различных механизма (СКО и ВТ) переключения спиновых состояний (рис. 2). Наличие слабосвязанных парамагнитных центров, разделённых фенантролиновым линкером, и ожидаемые термически инициированные переходы между всеми электромерами позволяют рассматривать такое соединение в качестве перспективного кандидата для дизайна спиновых кубитов.

Смешаннолигандный комплекс **I** ($M = \text{Fe}$) сконструирован посредством замены иона кобальта в салицилидениновой части на железный центр и достройки координационной сферы последнего до октаэдра молекулами пиридина (рис. 3). Наиболее

дующим по энергии электромером **6** ${}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-{}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}}\text{SQCat}$ составляет $3,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что указывает на возможность протекания СКО на ионе железа. Обменные взаимодействия между ${}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}$ и SQ в обсуждаемом изомере отсутствуют (табл. 1).

Электромеры **7** ${}_{\text{LS}}\text{Fe}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{SQSQ}$ и **8** ${}_{\text{HS}}\text{Fe}^{\text{II}}-{}_{\text{HS}}\text{Co}^{\text{II}}\text{SQSQ}$, включающие высокоспиновый ион кобальта, дестабилизированы относительно основного состояния **5** на $8,1$ и $11,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно, что позволяет ожидать переход системы в оба состояния посредством ВТ перегруппировок $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{7}$ и $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{8}$ (рис. 3). Трансформация комплекса в последнюю структуру возможна в результате СКО на ионе железа ($\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{8}$). Согласно приведённым в табл. 1 данным, значения параметров J высокоспинового изомера **8** близки к величинам, найденным для структуры **4** гомометаллического соединения **I** ($M = \text{Co}$). На основании полученных результатов квантово-химических расчётов можно заключить, что варьирование металла в салицилиденном фраг-

менте не оказывает существенного влияния на относительные энергии изомерных форм и обменные взаимодействия между спинами неспаренных электронов. Комплекс **I** ($M = \text{Fe}$) в кристаллическом состоянии способен изменять магнитные свойства в результате СКО на ионе железа, а в растворе благодаря внутримолекулярным переносам электрона в редокс-активном центре возможны взаимопревращения всех изомерных форм. Наличие в низкоспиновой структуре **5** только одного парамагнитного центра делает комплекс **I** ($M = \text{Fe}$) неподходящим объектом для дизайна спинового кубита, однако благодаря ожидаемым перегруппировкам, сопровождающимся изменением магнитных характеристик, он может найти применение в качестве молекулярного переключателя.

Проведённое компьютерное моделирование показало способность биядерных соединений **5,6-бис**-(салицилиденимино)-**1,10-фенантролина** претерпевать термически инициированные спиновые

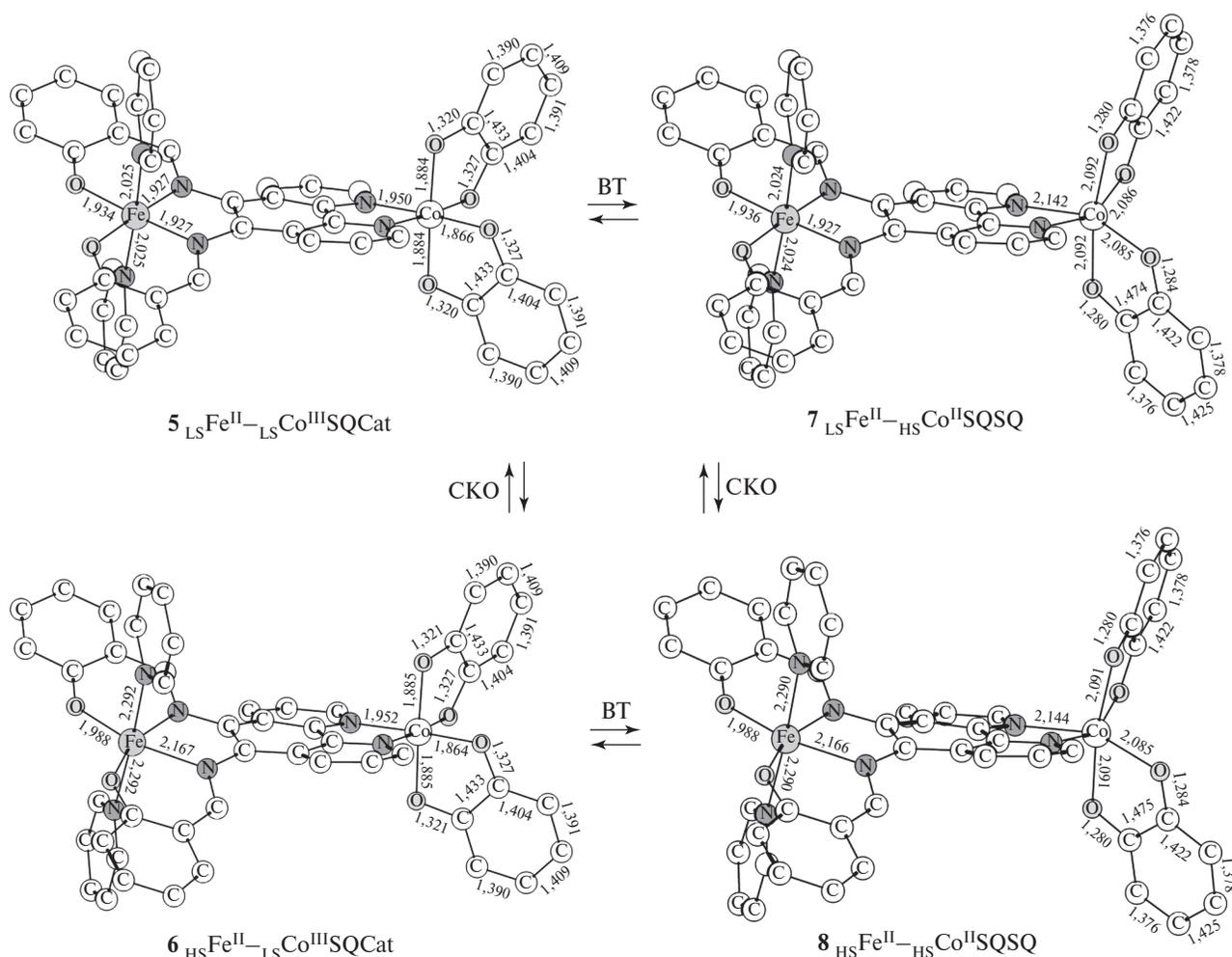


Рис. 3. Геометрические характеристики электромеров комплекса **I** ($M = \text{Fe}$), рассчитанные методом DFT UTPSSH/6-311++G(d, p).

переходы по механизму спин-кроссовера на ионе металла (Co или Fe) в азометиновой части комплекса и валентно-таутомерные перегруппировки в редокс-активном центре, координированном к фенантролиновому фрагменту полифункционального лиганда. Парамагнетизм всех электронных состояний и ожидаемые взаимопревращения, приводящие к переключению магнитных свойств, позволяют рассматривать изученные комплексы в качестве перспективных молекулярных переключателей и спиновых кубитов. Синтетическая доступность структурных компонентов координационных соединений I (M = Co, Fe) открывает возможности их получения и физико-химического исследования.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14–13–00573).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato O. // Nat. Chem. 2016. V. 8. № 7. P. 644–656.
2. Bally T. // Nat. Chem. 2010. V. 2. № 3. P. 165–166.
3. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / M.A. Halcrow Ed. Chichester: Wiley, 2013. 564 p.
4. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23–40.
5. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 15. P. 4951–4957.
6. Halcrow M.A. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523–3576.
7. Khusniyarov M.M. // Chem.-Eur. J. 2016. V. 22. № 43. P. 15 178–15 191.
8. Старикова А.А., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Минкин В.И. // ДАН. 2015. Т. 460. № 1. С. 47–51.
9. Старикова А.А., Стегленко Д.В., Стариков А.Г., Минкин В.И. // ДАН. 2016. Т. 468. № 2. С. 166–170.
10. Старикова А.А., Минкин В.И. // ДАН. 2018. Т. 482. № 1. С. 42–45.
11. Komatsuzaki N., Himeda Y., Goto M., Kasuga K., Sugihara H., Arakawa H. // Chem. Lett. 1999. V. 28. № 4. P. 327–328.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian-09. Revision E. 01. Wallingford: Gaussian, 2013.
13. Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // ДАН. 2016. Т. 467. № 3. С. 300–304.
14. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737–5743.
15. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamataka S., Okumura M., Yamaguchi K. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1. P. 343–347.

DINUCLEAR COBALT AND IRON COMPLEXES WITH AZOMETHINE DERIVATIVE OF 1,10-PHENANTHROLINE: QUANTUM CHEMICAL STUDY

A. A. Starikova, M. G. Chegerev, A. G. Starikov, Academician of the RAS V. I. Minkin

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

Received December 5, 2018

Geometry, energy and magnetic characteristics of binuclear compounds of 5,6-bis(salicylideneimino)-1,10-phenanthroline with cobalt and iron have been computationally studied by means of density functional theory method (DFT UTPSSh/6-311++G(d, p)). Complexes comprising two magnetically active fragments capable of manifesting spin-crossover and valence tautomerism have been constructed *via* completion of the coordination sphere of the metal ions with ancillary ligands. These effects provide for variation of spin states in a wide range, which endows the studied compounds properties of molecular switches and spin qubits.

Keywords: iron complexes, cobalt compounds, 1,10-phenanthroline, o-benzoquinone, magnetic properties, spin-crossover, valence tautomerism, density functional theory.