

УДК 541.54

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ LD-CISSS-ТИПА НА ОСНОВЕ *бис*-ХЕЛАТНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II). КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Н. Н. Харабаев¹, А. Г. Стариков¹, В. И. Минкин¹

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: nkharabaev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

При помощи (DFT/B3LYP/6-311++G(d,p))-расчетов изучены *бис*-хелатные азометиновые комплексы Ni(II) с фотоактивными (имидазольными и бензимидазольными производными азосоединений, азометинов и стильбенов) фрагментами, проявляющие свойства молекулярных магнитных переключателей по механизму светууправляемого координационно-индуцируемого переключения спиновых состояний (LD-CISSS). Определены структурные и энергетические характеристики комплексов, способствующие или ограничивающие возможности рассмотренных комплексов при использовании в качестве молекулярных переключателей.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, молекулярные магнитные переключатели, координационные соединения, стереоизомеризация

DOI: 10.31857/S0132344X23700275, **EDN:** SARRHQ

Комплексы переходных металлов с органическими лигандами, проявляющие фотоуправляемые магнитные свойства [1–3] и способные функционировать как молекулярные переключатели в устройствах спинтроники [4, 5], находят также применение в качестве сенсоров [6] и контрастных меток в МРТ [7]. Одним из эффектов, приводящих к переключению магнитных свойств комплексов под воздействием облучения, является светоиндуцированный захват возбужденного спинового состояния (LIESST) [8], наиболее часто наблюдаемый в соединениях железа. Этот механизм реализуется при низких (гелиевых) температурах, что осложняет его применение в электронных устройствах. Другой подход к переключению магнитных состояний комплексов переходных металлов заключается в регулируемом светоиндуцируемых лигандными изомеризациями изменении спина (LD-LISC) [9], наблюдаемыми при комнатных температурах. Однако удаленность фотоактивного фрагмента от координационного центра приводит к сравнительно малым изменениям магнитных характеристик. Как LIESST-, так и

LD-LISC-механизмы основываются на эффекте спин-кроссовера. Новым перспективным подходом к управлению магнитными характеристиками комплексов переходных металлов является предложенный недавно механизм, заключающийся в светууправляемом координационно-индуцируемом переключении спинового состояния (LD-CISSS) [10–14]. На примере порфиринового комплекса никеля было показано, что облучение видимым светом вызывает изомеризацию фотохромного арилазофрагмента лиганда, обеспечивающую стерические условия для координации пиридинового донорного центра к атому металла, что ведет к переходу молекул комплекса из основного диамагнитного в парамагнитное состояние, а переоблучение возвращает систему в исходное низкоспиновое состояние (схема 1). Обратимые превращения осуществляются в растворе при комнатной температуре, и их реализация не зависит от кооперативных эффектов, таких как магнитное упорядочивание и упаковка молекул в кристаллах.

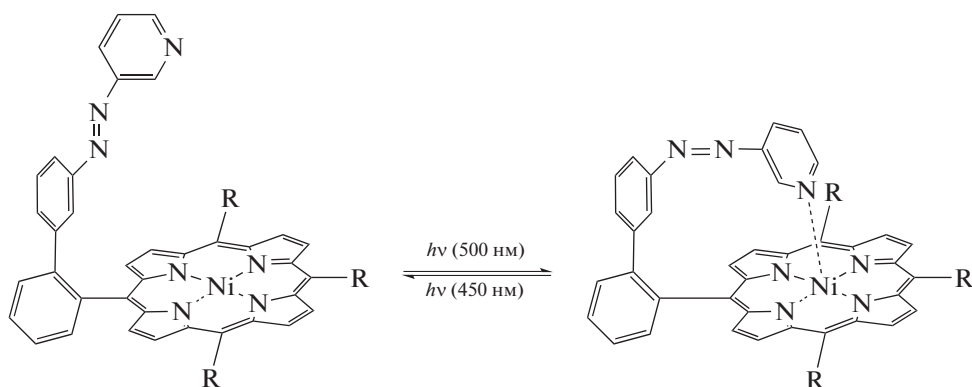


Схема 1.

С целью поиска новых фотопереключаемых координационных систем, проявляющих LD-CISSS-эффект, нами проведено квантово-химическое моделирование серии комплексов никеля **I–XXV** на основе тетрадентатного N,N'-бис(салицилиден)этилендиамина (**Salen**), функционализированного фотоактивными группами, которые представлены N-гетероциклическими (пиридин (**Py**), имидазол (**Im**), бензимидазол (**BIm**)) производными азосоединений, азометинов и стильбе-

нов (схема 2). О синтетической доступности комплексов такого типа свидетельствуют данные о получении структурно аналогичных комплексов переходных металлов с **Salen**-лигандами, содержащими координированную этилпиридиновую группу [15]. Рассмотренный структурный мотив фотоизомеризуемого фрагмента лиганда аналогичен использованному ранее при создании молекулярных переключателей LD-CISSS-типа [16, 17].

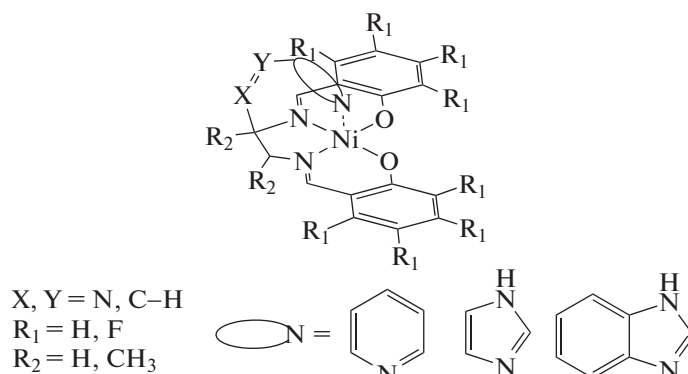


Схема 2.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian09 [18] методом теории функционала плотности (DFT) [19] с использованием гибридного функционала B3LYP [20, 21] в сочетании с базисом 6-311++G(d,p). Локализация и анализ стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществлены путем полной оптимизации геометрии с последующим расчетом колебательных спектров. Изучение спин-запрещенных перегруппировок в рассмотренных комплексах выполнено посредством нахождения минимальных по энергии точек пересечения (minimum energy crossing point (**MECP**)) синглет-

ной и триплетной ППЭ с использованием алгоритма, предложенного Харви [22]. Графические изображения молекулярных структур построены по программе ChemCraft [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На схеме 3 показан механизм возможных внутримолекулярных перегруппировок рассмотренных координационных соединений никеля **I–XXV**. Молекулярные структуры конфигурационных и конформационных изомеров комплекса **I**, которым соответствуют минимумы на триплетной (**T**) 1 и синглетных (**S**) 2–5 ППЭ, показывают последовательность переходов между пограничными

для переключателя высокоспиновым парамагнитным изомером 1 с пентакоординированным ионом Ni(II) и низкоспиновым диамагнитным изомером 3 с *транс*-конфигурацией азогруппы. Промежуточный низкоспиновый изомер 2 содер-

жит арилазогруппу в *цис*-конфигурации и характеризуется низкоспиновым состоянием. Изомеры 4 и 5 могут возникать как побочные продукты термически индуцированных превращений синглетной *транс*-формы 3.

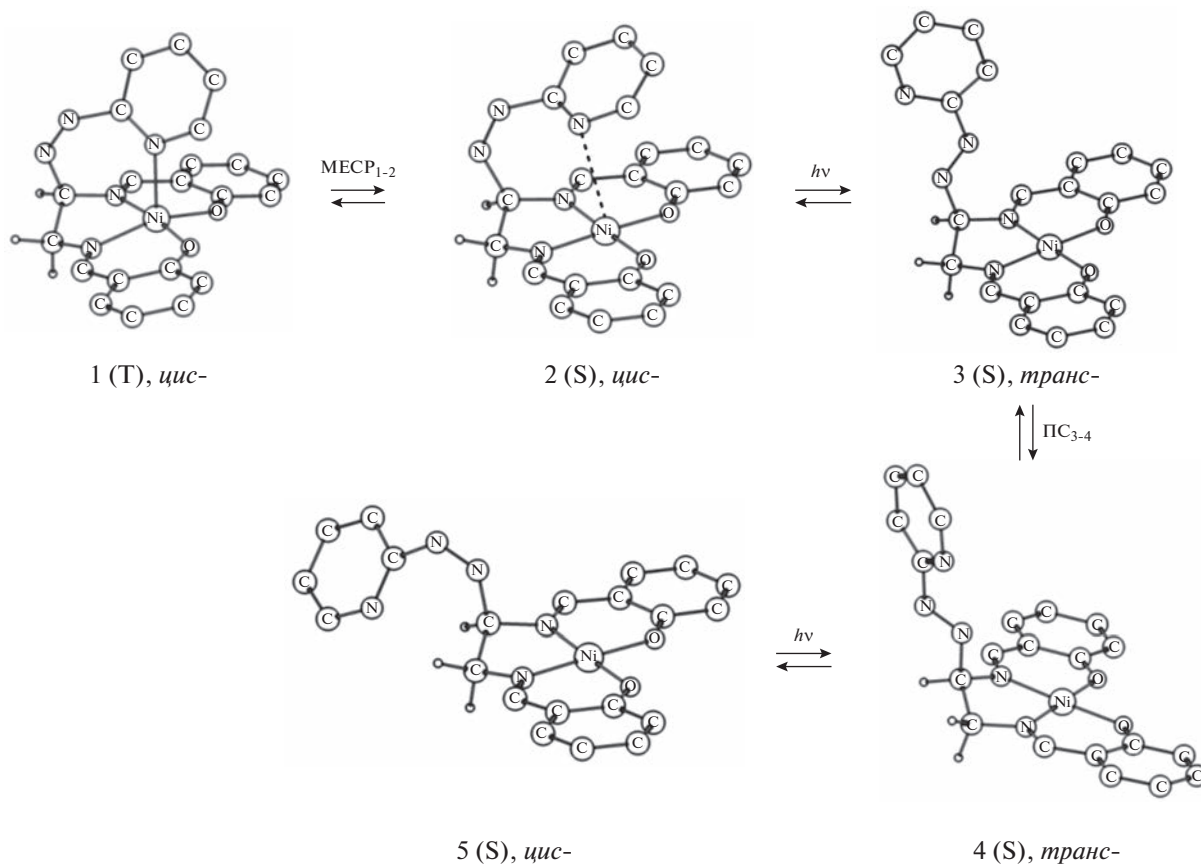


Схема 3.

Согласно схеме 3, для проявления исследуемыми соединениями свойств молекулярного магнитного переключателя необходимо протекание обратимой светоиндуцируемой *цис-транс*-изомеризации азофрагмента, сопровождающейся переходом между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями комплекса $1 \rightleftharpoons 3$. Расчеты показывают, что при этом в качестве побочных продуктов термически индуцированных превращений синглетной *транс*-формы 3 возникают изомеры 4 и 5. Последний характеризуется локализацией координационно-активного пиридинового донорного центра вне области иона металла, что исключает возможность образования дополнительной координационной связи $N \rightarrow Ni$ и ведет к необратимости светоиндуцируемой *транс-цис*-фотоизомеризации и маршрута $5 \rightarrow 1$. Так, в комплексе I барьер изомеризации $3 \rightarrow 4$, сопровождающейся поворотом азофрагмента вокруг связи C–N, составляет всего 1 ккал/моль (схема 3, табл. 1), причем эти изомеры энергетически равноценны. Следова-

но, чтобы обладать свойствами молекулярного магнитного переключателя, моделируемые комплексы должны иметь изомеры 3, энергетически предпочтительные по сравнению с 4.

Другим условием функционирования рассматриваемых соединений в качестве фотомангнитных переключателей является энергетическая предпочтительность триплетного изомера 1 по отношению к синглетному изомеру 2. Только в этом случае возможно осуществление спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$, возвращающей систему после обратимой фотоинициируемой перегруппировки $3 \rightleftharpoons 2$ в начальное высокоспиновое состояние. В комплексе I (Py) это условие не выполняется (табл. 1), в то же время в соединениях с имидазольным II (Im) и бензимидазольным VI (BIm) N-координационно-активными фрагментами изомеры 1 энергетически выгоднее, чем изомеры 2 (схема 4, табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии (ΔE , ккал/моль) синглетных (S) и триплетных (T) состояний изомеров 1–5, переходных состояний (ПС (3–4)), величины барьеров реакции изомеризации $3 \rightleftharpoons 4$ (δ), энергии точки МЕСР (1–2) и длины координационной связи $r(\text{N} \rightarrow \text{Ni})$ для комплексов никеля (модели I–IX)

Модели I–IX	R_1	R_2	ΔE (ккал/моль) для изомеров 1–5 комплексов никеля (модели I–IX)						
			1 (T) ΔE $r(\text{\AA})$	МЕСР $\Delta E(1-2)$ $r(\text{\AA})$	2 (S) ΔE $r(\text{\AA})$	3 (S) ΔE	ПС (3–4) ΔE $\delta(3 \rightarrow 4;$ $3 \leftarrow 4)$	4 (S) ΔE	5 (S) ΔE
I (Py)	H	H	0.0 2.093		–1.1 2.962	–15.6	–14.7 (0.9; 1.2)	–15.9	–6.6
II (Im)	H	H	0.0 2.047	7.7 2.350	4.2 2.734	–12.8	–11.3 (1.5; 0.4)	–11.7	–5.6
III (Im)	F	H	0.0 2.038	8.9 2.358	6.3 2.681	–9.3	–8.4 (0.9; 0.3)	–8.7	–3.0
IV (Im)	H	CH ₃	0.0 2.045	7.2 2.341	3.3 2.859	–14.7		←*	4.0
V (Im)	F	CH ₃	0.0 2.036	8.5 2.352	5.6 2.737	–11.4		←*	6.8
VI (BIm)	H	H	0.0 2.056	7.6 2.352	3.7 2.764	–12.5	–11.0 (1.5; 0.5)	–11.5	–5.2
VII (BIm)	F	H	0.0 2.045	8.9 2.366	6.3 2.678	–8.5	–7.5 (1.0; 0.4)	–7.9	–2.0
VIII (BIm)	H	CH ₃	0.0 2.050	7.3 2.340	3.2 2.866	–14.4		←*	3.7
IX (BIm)	F	CH ₃	0.0 2.042	8.8 2.357	5.7 2.709	–10.6		←*	7.3

* Оптимизация геометрии молекулы переводит исходный изомер 4 в изомер 3.

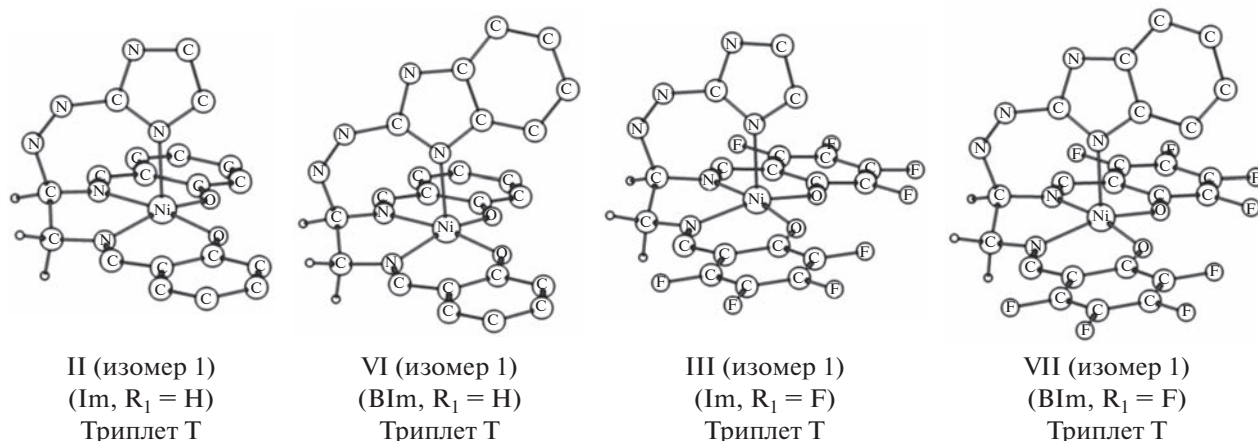


Схема 4.

С целью поиска моделируемых комплексов с повышенной устойчивостью триплетных состояний 1 рассмотрены координационные системы с перфторированными атомами углерода шестичленных циклов Salen-лиганда. Согласно результатам DFT-расчетов (табл. 1), такая структурная модификация способствует дополнительной стабилизации высокоспиновых состояний в соединениях III, V, VII, IX ($R_1 = F$) более чем на 2 ккал/моль. Молекулярные структуры изомеров 1 комплексов никеля в соединениях II (Im, $R_1 = H$), VI (BIm, $R_1 = H$) и III (Im, $R_1 = F$), VII (BIm, $R_1 = F$) приведены на схеме 4.

Вероятность спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$ определяется не только энергетической предпочтительностью триплетного изомера 1 по отношению к синглетному изомеру 2, но и величиной барьера изомеризации, т.е. разностью энергий между изомером 2 и точкой

МЕСР (1–2). Согласно DFT-расчетам (табл. 1), величина последней в комплексах с фторированными Salen-лигандами никеля заметно уменьшается, что также способствует протеканию спин-запрещенной реакции $2 \rightarrow 1$.

С целью создания стерических ограничений, препятствующих протеканию нежелательного маршрута $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, выводящему молекулярную систему за пределы реакционного канала $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, рассмотрены координационные соединения, содержащие в этиленовом мостике метильные группы. В соответствии с полученными результатами (табл. 1, схема 5), в комплексах никеля IV, V (Im, $R_2 = CH_3$) и VIII, IX (BIm, $R_2 = CH_3$) структуры изомеров 4 не соответствуют стационарным точкам ППЭ, т.е. не реализуются, что способствует желаемой локализации реакционного канала молекулярного магнитного переключателя: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

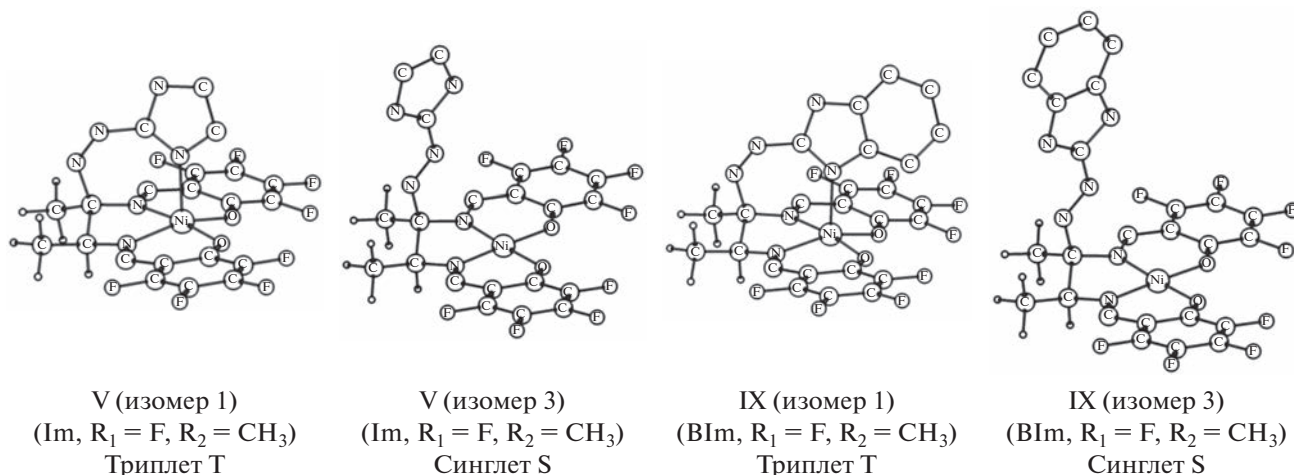


Схема 5.

Таким образом, DFT-моделирование молекулярной структуры стереоизомеров комплексов никеля с Salen-лигандами, модифицированными азоимидазольными и бензимидазольными производными, позволило выявить системы, способные выполнять функции молекулярных переключателей между их диа- и парамагнитными тетра- и пентакоординированными структурами в результате обратимого фотоиницируемого образования и

разрыва координационной связи $N \rightarrow Ni$ по механизму LD-CISSS.

Для комплексов никеля с фотоактивными фрагментами на основе азометинов (модели X–XVII (AM)) и стильбенов (модели XVIII–XXV (SB)) проведено аналогичное DFT-исследование, результаты которого представлены на схеме 6 и в табл. 2.

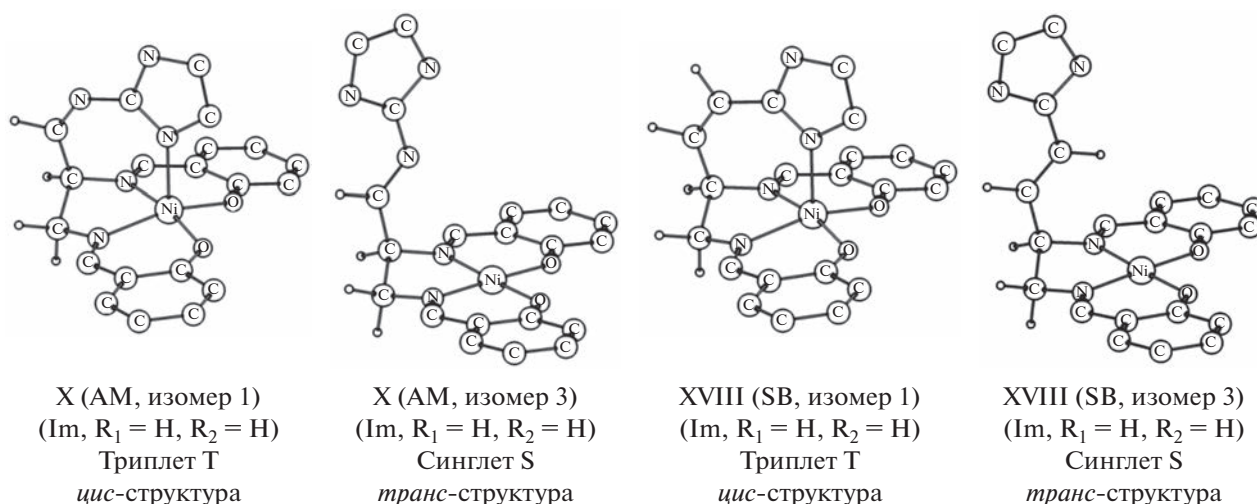


Схема 6.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, необходимая для реализации функций молекулярного магнитного переключателя энергетическая предпочтительность высокоспиновых изомеров 1 относительно низкоспиновых 2 достигается в комплексах с фотоактивными фрагментами на основе азометинов X–XVII и стильбенов XVIII–XXV. В этих координационных соединениях, как и в рассмотренных выше производных с азогруппами, перфторирование атомов углерода Salen-лиганда способствует увеличению (более чем на 2 ккал/моль) энергетической предпочтительности высокоспиновых изомеров 1 по отношению к низкоспиновым 2 (см. табл. 2). Эффект фторирования Salen-лигандов способствует протеканию спин-запрещенной реакции изомеризации $2 \rightarrow 1$ как составляющей в обратимом цикле реакций $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$.

Как указано выше, необходимым условием для молекулярных магнитных переключателей рассматриваемых комплексов никеля является энергетическая предпочтительность изомера 3 относительно изомера 4 и наличие между ними существенного барьера, блокирующего нежелательный разворот фотоактивной группы в результате изомеризации $3 \rightarrow 4$. В соответствии с приведенными в табл. 1 и 2

результатами расчетов, такие свойства проявляют комплексы с имидазольными и бензимидазольными производными азосоединений и стильбенов, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных моделей молекулярных переключателей LD-CISSS-типа.

Таким образом, проведенное DFT-моделирование Salen-комплексов никеля I–XXV с фотоактивными (азо-, азометиновыми и стильбеновыми) фрагментами указывает на возможность получения на их основе фотоуправляемых магнитных молекулярных переключателей, функционирующих по LD-CISSS-механизму за счет обратимого образования–разрыва дополнительной координационной связи $N \rightarrow Ni$.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № FENW-2023-0017).

Таблица 2. Рассчитанные относительные энергии (ΔE , ккал/моль) синглетных (S) и триплетных (T) состояний изомеров 1–5, переходных состояний (ПС (3–4)), величины барьеров реакции изомеризации $3 \rightleftharpoons 4$ (δ) и длины координационной связи $r(N \rightarrow Ni)$ для комплексов никеля (модели X–XXV)

Модели X–XXV	R_1	R_2	ΔE (ккал/моль) изомеров 1–5 комплексов никеля (модели X–XXV)					
			1 (T) ΔE r (Å)	2 (S) ΔE r (Å)	3 (S) ΔE	ПС (3–4) ΔE $\delta(3 \rightarrow 4;$ $3 \leftarrow 4)$	4 (S) ΔE	5 (S) ΔE
X (AM, Im)	H	H	0.0 2.051	5.4 2.785	–5.3	–4.6 (0.7; 1.5)	–6.1	–5.2
XI (AM, Im)	F	H	0.0 2.040	7.7 2.695	–1.2	–0.6 (0.6; 1.1)	–1.7	–1.0
XII (AM, Im)	H	CH ₃	0.0 2.047	4.5 2.902	–6.6	–6.0 (0.6; 1.9)	–7.9	0.3
XIII (AM, Im)	F	CH ₃	0.0 2.037	7.0 2.742	–2.8	–2.1 (0.7; 1.4)	–3.5	3.4
XIV (AM, BIm)	H	H	0.0 2.063	4.6 2.817	–5.6	–4.8 (0.8; 1.7)	–6.5	–5.3
XV (AM, BIm)	F	H	0.0 2.048	7.3 2.722	–1.0	–0.3 (0.7; 1.2)	–1.5	–0.7
XVI (AM, BIm)	H	CH ₃	0.0 2.059	4.1 2.995	–6.8	–6.3 (0.5; 1.9)	–8.2	–0.4
XVII (M, BIm)	F	CH ₃	0.0 2.046	6.8 2.744	–2.4	–1.8 (0.6; 1.5)	–3.3	4.6
XVIII (SB, Im)	H	H	0.0 2.052	5.5 2.761	–3.8	–0.3 (3.5; 2.4)	–2.7	–4.2
XIX (SB, Im)	F	H	0.0 2.041	7.7 2.677	1.4	4.3 (2.9; 2.4)	1.9	0.1
XX (SB, Im)	H	CH ₃	0.0 2.052	4.6 2.804	–5.4	–1.4 (4.0; 2.0)	–3.4	0.1
XXI (SB, Im)	F	CH ₃	0.0 2.041	6.8 2.718	–0.3	3.0 (3.3; 1.9)	1.1	4.5
XXII (SB, BIm)	H	H	0.0 2.065	4.9 2.765	–4.4	–0.7 (3.7; 2.5)	–3.2	–4.6
XXIII (SB, BIm)	F	H	0.0 2.051	7.5 2.683	1.3	4.4 (3.1; 2.6)	1.8	0.1
XXIV (SB, BIm)	H	CH ₃	0.0 2.067	4.2 (2.807)	–5.9	–2.0 (3.9; 2.0)	–4.0	–0.1
XXV (SB, BIm)	F	CH ₃	0.0 2.051	6.6 2.702	–0.4	3.0 (3.4; 2.0)	1.0	4.8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aldoshin S.M. // Russ. Chem. Bull. 2008. № 57. P. 718.
2. Sato O., Tao J., Zhang Y.-Z. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 13. P. 2152.
3. Minkin V.I., Starikov A.G. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 3. P. 475.
4. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
5. Milek M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 1585.
6. Kaszub W., Marino A., Lorenc M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 40. P. 10636.
7. Dommaschk M., Peters M., Gutzeit F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 7552.
8. Decurtins S., Gülich P., Hasselbach K.M. et al. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 14. P. 2174.
9. Roux C., Zarembowitch J., Gallois B. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2273.
10. Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M. et al. // Science. 2011. V. 331. P. 445.
11. Thies S., Sell H., Schütt C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 16243.
12. Thies S., Sell H., Bornholdt C. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 16358.
13. Dommaschk M., Schütt C., Venkataramani S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 17395.
14. Heitmann G., Schütt C., Herges R. // Eur. J. Org. Chem. 2016. P. 3817.
15. Jameson G.B., March F.C., Robinson W.T., Koon S.S. // Dalton Trans. 1978. P. 185.
16. Klač M., Krahmer J., Näther C., Tuczek F. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1261.
17. Brandenburg H., Krahmer J., Fischer K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 576.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
19. Parr R., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press., 1989. 333 p.
20. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
22. Harvey J.N., Aschi M., Schwarz H., Koch W. // Theor. Chem. Acc. 1998. V. 99. № 2. P. 95.
23. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft. Version 1.6. URL: <http://www.chemcraftprog.com>