

Квантово-химическое исследование биядерного комплекса меди с метиленовыми мостиками

Н. Н. Бреславская, email: breslav@igic.ras.ru¹

Е. А. Уголкова, email: tipperiri@yandex.ru¹

А. В. Просвирина, email: prosvirina.anna2017@yandex.ru²

К. В. Боженко, email: kbogenko@mail.ru²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

² Российский университет дружбы народов

Аннотация. В приближениях *B3LYP/LANL2DZ* и *B3LYP/TZV* рассчитаны соединения *Cu(II)*, в которых два хелатных комплекса с триденатными бициклическими лигандами соединены *n* метиленовыми мостиками ($n = 0 - 2, 4, 8$). Рассчитаны константы обменного взаимодействия *J* атомов меди для различных *n* и взаимных ориентаций комплексов. Исследована зависимость *J* от *n* и ее связь со спиновой плотностью на атомах меди.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, биядерные комплексы меди, константы обменного взаимодействия, спиновая плотность.

Введение

В последнее время внимание исследователей привлекают димеры со значительным разделением парамагнитных центров. Часто в комплексах данного типа координационные полиэдры разделены протяженной группировкой атомов, непосредственно не связанных с центральным ионом. Особенно интересны биядерные комплексы, в которых мономерные субъединицы связаны насыщенным алифатическим мостиком. Интерес обусловлен тем, что длину мостика можно варьировать в широких пределах за счет изменения числа звеньев в цепочке. Из-за конформационной подвижности алифатического мостика создаются благоприятные возможности для изучения динамических эффектов [1]. Вероятно, при определенном количестве звеньев мостиков и определенной взаимной ориентации координационных полиэдров можно управлять характером и величиной магнитного обмена между атомами меди. В данной работе выполнены квантово-химические расчеты соединения *Cu(II)* на основе продуктов конденсации дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот с

© Бреславская Н. Н., Уголкова Е.А., Просвирина А. В., Боженко К. В., 2021

ацетилацетоном, в которых два хелатных комплекса с тридентатными бициклическими лигандами соединены между собой полиметиленовыми мостиками $n = 0 - 2, 4, 8$ L – пиридин (структурная формула на рисунке).

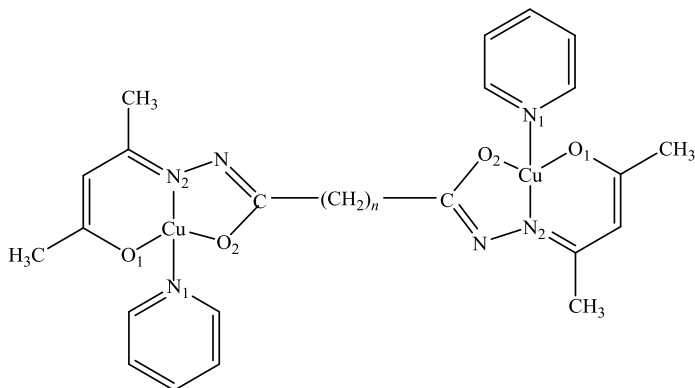


Рисунок. Структурная формула биядерного комплекса меди с метиленовым мостиком

1. Методика расчета

Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии всех систем выполнены в рамках неограниченного метода функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/LanL2DZ. Все расчеты выполнены по программе ORCA [2]. Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Характеристикой, определяющей тип обменного взаимодействия и его величину, является константа обменного взаимодействия (J). Положительные значения константы J соответствуют ферромагнитному обменному взаимодействию, а отрицательные – антиферромагнитному обменному взаимодействию. Для вычисления констант обменного взаимодействия использовался подход нарушенной симметрии (Broken Symmetry, BS) [3], расчеты выполнены в приближении B3LYP/G TZV. Данный метод состоит в расчете полной энергии высокоспинового состояния (high spin, HS), последующей локализации орбиталей и расчете с ними низкоспинового состояния с нарушенной симметрией (BS). Это позволяет точнее рассчитать энергию низкоспинового состояния в рамках стандартного однодетерминантного DFT подхода. В программе ORCA для вычисления

констант J используются выражения, полученные из анализа спин-гамильтониана (модель Гейзенберга – Дирака – Ван-Флека) [3-7]:

$$J_1 = - \frac{(E_{HS} - E_{BS})}{S_{max}^2}$$

$$J_2 = - \frac{(E_{HS} - E_{BS})}{S_{max}(S_{max} + 1)}$$

$$J_3 = - \frac{(E_{HS} - E_{BS})}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$

С их помощью получаются практически одинаковые значения константы J , различающиеся на 1-2 cm^{-1} . Значения константы обменного взаимодействия, полученные по формуле J_3 , являются наиболее теоретически обоснованными, поэтому именно их мы принимаем в дальнейших рассуждениях за рассчитанные значения константы J . Ранее этот метод успешно применялся для изучения магнитных свойств меди в комплексных соединениях азометинов N-аминотриазолионов [8]. Спиновая плотность рассчитана в рамках стандартной процедуры анализа заселенностей орбиталей по Малликену, инкорпорированной в программу ORCA.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

На рисунке представлена структурная формула рассчитанного биядерного комплекса Cu(II). Расстояние между атомами меди варьируется от 6.89 Å ($n = 0$) до 13.2 Å ($n = 8$). Геометрия первой координационной сферы атомов меди остается практически неизменной с увеличением длины метиленового мостика.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения полной энергии (E_{total}) основного триплетного состояния в приближении B3LYP/LanL2DZ, а также рассчитанные в приближении B3LYP/G TZV значения $E_{HS} - E_{BS}$ и константы обменного взаимодействия J . Для всех структур значения $\langle S^2 \rangle_{HS} = \langle S^2 \rangle_{BS} = 1.01$.

Как видно из табл.1, при взаимном вращении рассмотренных хелатных комплексов увеличивается значение константы обменного взаимодействия. Для четных значений $n = 0, 2, 4, 8$ мономерные субъединицы молекулы находятся в одной плоскости. Для $n = 1$ минимуму полной энергии соответствует взаимный поворот

мономерных частей молекулы таким образом, что угол ССС в метиленовом мостике равен порядка 112°. Такой поворот соответствует резкому увеличению по модулю константы обменного взаимодействия, то есть более ярко выраженному антиферромагнитному обмену.

Таблица 1

Рассчитанные значения расстояния между атомами меди R_{Cu-Cu} (Å), полной энергии (E_{total} , а.е.) основного триплетного состояния, значения $E_{HS} - E_{BS}$ и констант обменного взаимодействия J_1 , J_2 и J_3 (cm^{-1})

	R_{Cu-Cu}	E_{total}	$E_{HS} - E_{BS}$	J_1	J_2	J_3
$n = 0$	6.893	-1873.402590	0.529	-0.53	-0.26	-0.53
$n = 1$	7.428	-1912.687584	5.887	-5.89	-2.94	-5.88
$n = 2$	8.910	-1951.970939	-0.100	0.10	0.05	0.10
$n = 4$	9.879	-2030.525967	0.059	-0.06	-0.03	-0.06
$n = 8$	13.233	-2187.636048	0.025	0.02	-0.01	-0.02

В табл. 2 и 3 представлены рассчитанные значения спиновой плотности и заряды по Малликену. Нумерация атомов соответствует нумерации в структурной формуле, приведенной выше. Спиновая плотность на атомах меди и атомах первой координационной сферы с увеличением длины метиленового мостика практически не изменяется. Рассчитанные значения зарядов (по Малликену) на атомах меди уменьшаются с ростом n .

Таблица 2

Рассчитанные значения спиновой плотности на атомах меди и атомах первой координационной сферы в приближении B3LYP/GTZV

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 8$
$Cu_{1,2}$	0.552	0.549	0.549	0.547	0.549
O_1	0.104	0.107	0.108	0.109	0.109
O_2	0.131	0.127	0.125	0.125	0.125
N_1	0.064	0.062	0.062	0.062	0.062
N_2	0.138	0.140	0.140	0.141	0.140

Таблица 3

Рассчитанные значения зарядов на атомах меди и атомах первой координационной сферы (по Малликену) в приближении V3LYP/GTZV

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 4$	$n = 8$
Cu _{1,2}	0.631	0.605	0.614	0.606	0.604
O ₁	-0.502	-0.507	-0.506	-0.507	-0.506
O ₂	-0.493	-0.512	-0.520	-0.524	-0.524
N ₁	-0.287	-0.282	-0.283	-0.282	-0.280
N ₂	-0.348	-0.357	-0.358	-0.359	-0.361

Заключение

Показано, что для $n = 0, 2, 4, 8$ основному состоянию рассмотренных систем отвечает расположение пиридиновых колец в одной плоскости. Причем для $n = 0, 4, 8$ имеет место слабое антиферромагнитное взаимодействие атомов меди. И только для комплекса с $n = 2$ знак константы обменного взаимодействия становится положительным, что отвечает ферромагнитному обменно-взаимодействию этих атомов. Найдено, что для $n = 1$ при повороте комплексов друг относительно друга таким образом, что угол $\angle CCC$ в метиленовом мостике равен порядка 112° , антиферромагнитное обменное взаимодействие становится более ярко выраженным. Высказано предположение, что для нечетных значений n в случае обнаружения комплексов данного типа можно ожидать столь же ярко выраженного обменного взаимодействия атомов меди. Это в свою очередь позволяет надеяться, что, меняя количество метиленовых мостиков, можно управлять обменным взаимодействием в таких комплексах. Авторы выражают признательность Суперкомпьютерному центру Воронежского государственного университета за предоставленную возможность провести расчеты по теме работы на суперкомпьютере ВГУ.

Список литературы

1. Ларин, Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. – № 5 (77). – С. 476-490.
2. Neese, F. ORCA – An ab initio, DFT and semiempirical program package – 2.6.35 ed. – University of Bonn: Bonn, Germany, 2008.

3. Noodleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers / Louis. Noodleman // *Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 74. – P. 5737-5743.
4. Noodleman, L. Ligand Spin Polarization and Antiferromagnetic Coupling in Transition-Metal Dimers / L.Noodleman, E.R. Davidson // *Chemical Physics*. – 1986. – Vol. 109. – P.131-143.
5. Bencini, A. X-alpha-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The [Cu2Cl6]2- dimers / A. Bencini, D. Gatteschi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108. – P. 5763- 5771.
6. Yamaguchi, K. Ab-Initio Molecular Orbital Studies of Structure and Reactivity of Transition Metal-OXO Compounds. / K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno // *Applied Quantum Chemistry* / Ed. by Vedene H. Smith, Henry F. Schaefer, Keiji Morokuma. — Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. — P. 155–184.
7. Ab initio computations of effective exchange integrals for H-H, H-He-H and Mn2O2 complex: comparison of broken-symmetry approaches / T. Soda et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 319 (3-4). – P. 223–230.
8. Строение и магнетохимические свойства медных комплексных соединений азометинов N-аминотриазолтионов / И. С. Васильченко [и др.], // *Координационная химия*. – 2010. – № 3(36). – С. 1-9.