

Тема работы: Теоретическое исследование магнитных свойств нового тетразолил-замещённого нитронил-нитроксильного радикала

Состав коллектива:

- Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией механизмов реакций ИХКГ СО РАН, в.н.с. ЛСиФСМС НГУ, gritsan@kinetics.nsc.ru
- Горбунов Дмитрий Евгеньевич, аспирант НГУ, м.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН, лаборант-исследователь ЛСиФСМС НГУ, dmitry.e.gorbunov@gmail.com

Постановка задачи:

Для понимания явления на молекулярном уровне и корректного моделирования магнитных свойств необходимо знание магнитного мотива и значений параметров обменных взаимодействий. С целью предсказания магнитных свойств кристаллических образцов недавно синтезированного тетразолил-замещённого нитронил-нитроксильного радикала были проведены квантовохимические расчеты параметров обменных взаимодействий между радикалами в кристаллической структуре.

Современное состояние проблемы:

Нитронил-нитроксильные радикалы представляют значительный интерес в современной химии как потенциальные спиновые метки, а также как «строительные блоки» для создания новых магнитных материалов. Еще на заре развития молекулярного магнетизма было выдвинуто предположение о возможности создания чисто органических ферромагнетиков на основе стабильных радикалов, например, нитронил-нитроксильных. Однако оказалось, что в большинстве кристаллических образцов органических радикалов преобладают антиферромагнитные взаимодействия. Представляло интерес теоретически рассмотреть возможность ферромагнитного связывания для недавно синтезированного в группе Е.В. Третьякова (НИОХ СО РАН) нитронил-нитроксильного радикала с тетразольным заместителем.

Описание работы:

В кристаллической структуре были выделены пары радикалов с кратчайшими расстояниями O...O и N...O между атомами молекул пары меньше 5 Å (Рис. 1). Энергия триплетного и синглетного состояния каждой пары радикалов была рассчитана методом V3LYP/def2-TZVP, а энергия синглетного состояния нарушенной симметрии неограниченной по спину методом V3LYP в приближении нарушенной симметрии. Параметр обменного взаимодействия J был определён как разность энергий синглетного и триплетного состояний с учетом поправки на значения квадрата спина в этих состояниях.

В кристаллической структуре было обнаружено три типа близко расположенных радикальных пар. Для двух типов пары величина J оказалась очень мала ($|J/k| < 1$ K), в силу чего при доступных в эксперименте температурах эти обменные взаимодействия не влияют на магнитное упорядочение. Для третьего типа пар параметр обменного взаимодействия оказывается значимым: $J \approx 20$ cm⁻¹, что приводит к образованию ферромагнитно связанных упорядоченных цепочек радикалов в кристаллическом образце. В свою очередь, радикалы соседних цепочек связаны между собой очень слабым антиферромагнитным взаимодействием. Анализ распределения спиновой плотности в

исследованном радикале и геометрии исследованных пар, связанных ферромагнитно, показал, что атом C1, на котором сосредоточена значительная отрицательная плотность (-0.18), находится на том же расстоянии (3.096 Å) от атома O2 с самой большой положительной плотностью (0.30), что и атом O1 с такой же большой электронной плотностью (Рис. 1). Таким образом, спин-поляризационный механизм и соответствующая ориентация радикалов в паре обеспечивают ферромагнитное связывание.

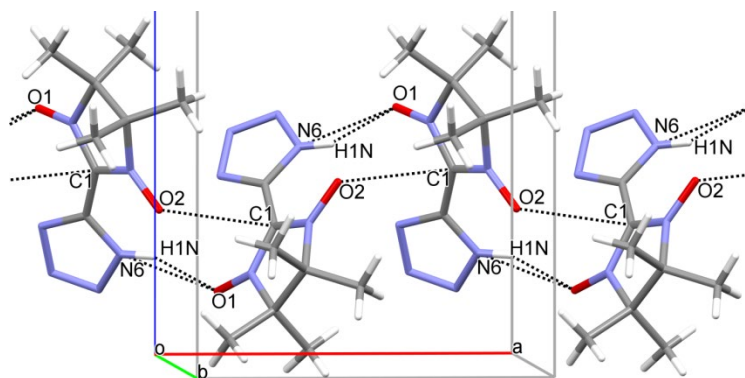


Рисунок 1. Фрагмент ферромагнитно связанной цепочки радикалов в кристаллической структуре, образованной за счет водородных связей N-H...O типа.

Использование кластера: все расчеты методом теории функционала плотности проведены на кластере с использованием пакета квантовохимических программ ORCA 4.0.1.1. Эти расчеты играют ключевую роль в определении магнитных свойств исследованных комплексов и обсуждении результатов работы.

Перечень публикаций. Romanov V.E., Bagryanskaya I.Y., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Zaytseva E.V., Luneau D., Tretyakov E.V. A Crystallographic Study of a Novel Tetrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical. *Crystals* **2018**, *8*, 334–339. DOI:10.3390/cryst8090334 (Q2 WOS, IF = 2.144).