

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ II ДЛЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Гонтова С.С.¹

Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук, PhD Мельчакова Ю.А.¹

¹Университет ИТМО

sophal1gontova@gmail.com

Введение

В последние десятилетия значительно возрос интерес к наноматериалам, а также к материалам с заданными свойствами. Одним из примеров соединений, завоевавших внимание физиков и химиков в последние десятилетия, является класс органо-неорганических пористых полифункциональных систем – металл-органических каркасов (МОК). Структурные и функциональные свойства МОК определяются электронной структурой металлических центров, а также характером их взаимодействия с органическими лигандами – линкерами [1]. Для каркасов на основе катионов переходных металлов особую роль играют координационное окружение металла, число и пространственное расположение лигандов, а также характер взаимодействий металл-лиганд, включая вклад дисперсионных взаимодействий между фрагментами линкеров координационного комплекса [1-3]. Исследование электронной структуры и спектральных характеристик органо-неорганических соединений при последовательном усложнении координационного комплекса является актуальной задачей современного материаловедения, так как позволяет найти способы совершенствования уже существующих материалов или же область применения абсолютно новых материалов согласно их функциональным свойствам. Методы квантово-химического моделирования позволяют анализировать электронные и колебательные характеристики координационных соединений и являются эффективным инструментом для прогнозирования свойств материалов, в частности металл-органических каркасов на основе переходных d-элементов [1, 4].

Основная часть

В качестве объектов исследования данного проекта были выбраны координационные комплексы на основе линкера, состоящего из терефталевой кислоты и этилендиамина, а также катиона переходного металла – Cu(II), включая структуру, представляющую собой структурную единицу МОК типа «лопастного колеса» (paddle wheel).

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP, а также функционала B3LYP-D3(BJ) с учетом дисперсионных поправок по схеме Grimme [2] в программном пакете GAMESS. Для органических фрагментов использовался базисный набор 6-31G**, включающий поляризационные функции. Для описания комплексов с катионами Cu(II) использовался метод псевдопотенциала SBKJС ECP, учитывающий релятивистские эффекты внутренних электронных оболочек атома d-металла. Для исследуемых моно- и полиядерных комплексов проводилась оптимизация геометрии с последующим анализом электронных характеристик, включая распределение электронной плотности, зарядов и локализацию граничных молекулярных орбиталей (НОМО – Highest Occupied Molecular Orbital и LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) и ширину запрещенной зоны. Корректность найденных глобальных минимумов подтверждалась отсутствием мнимых частот колебательных спектров. Теоретические ИК-спектры использовались

для оценки влияния природы комплексообразователя на колебательные характеристики функциональных групп линкера и сопоставлялись с экспериментальными данными.

Для валидации результатов теоретических расчетов и их интерпретации были использованы экспериментальные инфракрасные (ИК) спектры координационного комплекса Cu(II). Спектры Фурье-преобразованной инфракрасной спектроскопии (FTIR) получены на спектрофотометре Tensor II (Bruker) в режиме ослабленного полного отражения (attenuated total reflection, ATR). Интенсивность полос спектра классифицирована условно: s-сильная, m-средняя, w-слабая.

Выводы

В ходе работы были получены оптимизированные структуры моно- и полиядерных координационных комплексов Cu(II) и охарактеризованы их электронные свойства, включая дипольный момент и распределение зарядов по Малликену. Проведен сравнительный анализ геометрий комплексов и пространственного расположения лигандов, а также их электронных характеристик. Квантово-химическое моделирование координационных комплексов Cu(II) показало влияние поправки на дисперсионные взаимодействия на спектральные характеристики структурных единиц МОК. Полученные данные были использованы для интерпретации экспериментальных FTIR-спектров.

Литература

1. Odoh S. O., Cramer C. J., Truhlar D. G., Gagliardi L. Quantum-chemical characterization of the properties and reactivities of metal–organic frameworks // *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, no. 12. P. 6051–6111. <https://doi.org/10.1021/cr500551h>
2. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Journal of Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32, no. 7. P. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
3. Hidalgo-Rosa Y., Saavedra-Torres M., Koivisto B. D. et al. Exploring electronic structure and photophysical properties of metalloporphyrin-based metal–organic frameworks for photocatalysis: a quantum chemistry study // *Inorganic Chemistry Communications*. 2025. Vol. 172. Art. 113635. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113635>
4. Mancuso J. L., Mroz A. M., Le K. N., Hendon C. H. Electronic structure modeling of metal–organic frameworks // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120, no. 16. P. 8641–8715. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00148>