

ФЕНАЛЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СТИЛЬБЕНЫ КАК ОСНОВА СПИНОВЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. А. А. Старикова^{1,*}, М. Г. Чегерев¹, А. Г. Стариков¹

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: aastarikova@sfnedu.ru

Поступило в редакцию 10 сентября 2023 г.

После доработки 22 сентября 2023 г.

Принято к печати 25 сентября 2023 г.

Методом теории функционала плотности изучены изомеры стильбенов, содержащих в *пара*- и *мета*-положениях фенильных колец феналенильные заместители. В структурах с *транс*-формой стильбенов обменное связывание отсутствует. В *цис*-изомере *мета*-замещенного соединения стабилизируется состояние с закрытой электронной оболочкой, обусловленное двухэлектронными многоцентровыми взаимодействиями, что подтверждено расчетами CASSCF. Предсказанный переход между триплетным и синглетным состояниями в результате *транс/цис*-изомеризации открывает перспективы использования обнаруженного эффекта при разработке органических спиновых переключателей.

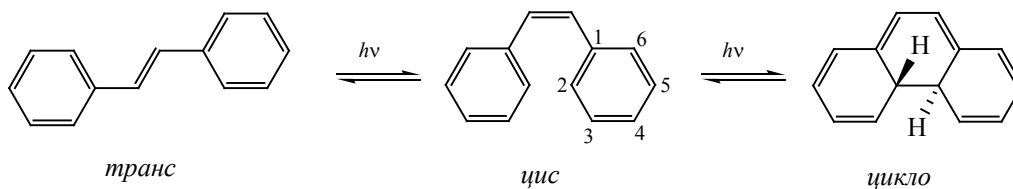
Ключевые слова: стильбен, феналенил, радикал, магнитные свойства, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044460X23100086, **EDN:** PMLFTT

Одно из активно развиваемых направлений молекулярного магнетизма связано с поиском и изучением органических фотопереключаемых систем [1–9]. Повышенное внимание исследователей к фотохромным магнитным материалам объясняется большим потенциалом их применения в молекулярных оптоэлектронных устройствах, сенсорах и магнитных переключателях [10–12]. Значительная часть работ в области органического магнетизма посвящена соединениям, включающим нитроксильные группы [13–17], что обусловлено высокой стабильностью таких радикальных центров. В то же время достигнутый в последние годы существенный прогресс в получении триангуленовых парамагнитных систем [18–24] позволяет рассматривать их производные в качестве перспективной основы молекулярных электронных устройств. Исследования димеров таких соединений показали, что формируемые в них двухэлектронные многоцентровые π – π -взаимодействия (так называемые

“pancake bonding” [25–28]) способны стабилизировать синглетное бирадикальное состояние, а при определенных условиях – переводить систему в диамагнитное состояние [29, 30]. Следовательно, имея возможность управления посредством внешних воздействий взаимной ориентацией двух полициклических радикалов, можно сконструировать органическую систему с переключаемыми магнитными свойствами. В этой связи представляется интересным изучение возможности реализации данного эффекта в бирадикальных органических молекулах, наведенная светом изомеризация линкерной группы которых приводит к значительному изменению геометрии системы. Одним из хорошо изученных типов соединений, проявляющих такие свойства, являются стильбены, в которых наблюдается обратимый фотоуправляемый переход между *транс*- и *цис*-формами (схема 1), сопровождающийся в зависимости от заместителей формированием циклического (дигидрофенантрено-

Схема 1.



вого) изомера. Способность стильбенов выступать в качестве спинового линкера продемонстрирована ранее [31–33].

С целью поиска органических молекул, обладающих свойствами молекулярных спиновых переключателей, при помощи метода теории функционала плотности (DFT) изучены производные стильбенов, содержащие два феналенильных заместителя в *пара*- (**1**) и *мета*- (**2**) положениях фенильных колец (схема 2). Ожидалось, что квантово-химическое моделирование соединений, в которых фотоактивный стильбен используется в качестве линкерной группы между двумя полициклическими радикалами, позволит выявить системы с управляемыми внешними воздействиями магнитными свойствами.

Симметричное положение заместителей в соединении **1** позволяет ожидать существование трех изомеров, наиболее устойчивому из которых отвечает *транс*-структура **1a** (табл. 1, рис. 1), что находится в согласии с экспериментальными данными [34]. Разность энергий между *транс*-структурой **1a** и *цис*-изомером **1б** (3 ккал/моль) близка к предсказанной ранее величине для диметил-замещенного стильбена [32]. Наименее выгодной фор-

мой соединения **1** является циклическая структура **1в**, которая отстоит от основного состояния **1a** на 37–39 ккал/моль в зависимости от использованного приближения. Результаты расчета обменных взаимодействий указывают на отсутствие канала обмена между спинами неспаренных электронов, локализованных на феналенилах.

Введение заместителей в *мета*-положения позволяет ожидать в соединении **2** существования

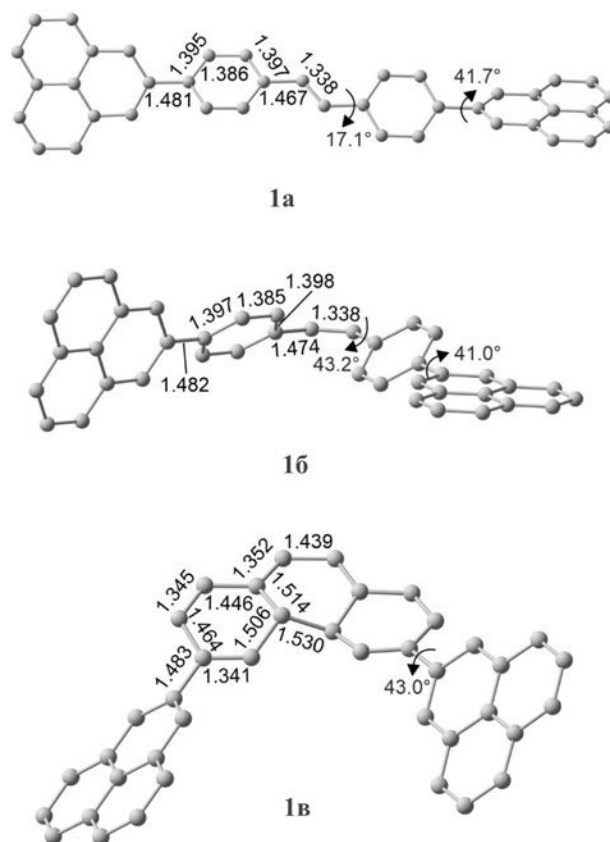


Рис. 1. Рассчитанные методом DFT M05-2X/6-311++G(d,p) геометрические характеристики изомеров стильбена **1**. Здесь и далее атомы водорода не показаны, длины связей даны в Å, углы – в градусах.

Схема 2.

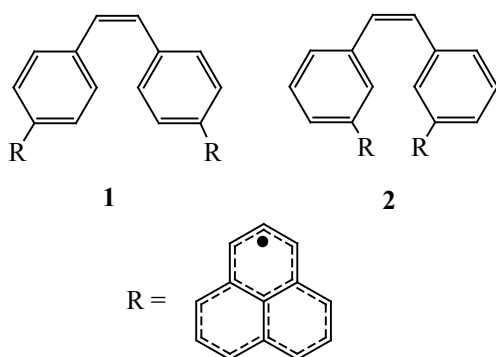


Таблица 1. Рассчитанные методом DFT [M05-2X/B3LYP+D3BJ/6-311++G(d,p)] относительные энергии (ΔE), относительные энергии с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE^{ZPE}), изменения энтальпии (ΔH), параметры обменных взаимодействий (J) изомеров соединений **1** и **2**

Структура	M05-2X/6-311++G(d,p)				B3LYP +D3BJ/6-311++G(d,p)			
	ΔE , ккал/моль	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	J , см ⁻¹	ΔE , ккал/моль	ΔE^{ZPE} , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	J , см ⁻¹
1a	0.0	0.0	0.0	–3	0.0	0.0	0.0	–3
1б	2.6	2.9	3.2	–1	2.9	3.0	3.0	–3
1в	39.3	36.4	36.1	–1	37.3	37.1	37.1	–1
2a	1.3	0.9	0.0	0	5.4	4.4	4.9	0
2б	1.1	1.0	0.6	0	5.5	4.4	4.9	0
2в	1.2	1.5	1.7	0	5.6	4.5	5.0	0
2г	0.0	0.0	0.0	–317	0.0	0.0	0.0	– ^a
2д	3.7	4.0	4.0	0	8.5	7.6	7.9	0
2е	2.1	1.9	1.3	43	2.1	1.6	1.7	25
2ж	39.6	39.8	39.2	–120	39.4	39.2	38.8	–137
2з	39.0	38.9	38.6	–46	43.7	42.7	42.6	–48
2и	42.4	42.8	42.3	–32	46.4	45.8	45.6	–40

^a В изомере **2г** состояние с нарушенной симметрией не реализуется.

девяти изомеров за счет возможного вращения фенильных колец стильбена вокруг одинарной С–С связи (рис. 2). Расчеты показали, что *транс*-изомеры **2a–в** имеют близкие полные энергии и характеризуются незначительной дестабилизацией относительно *цис*-изомера **2г**, являющегося основным состоянием (табл. 1). Предсказанная энергетическая предпочтительность *цис*-изомера соединения **2** расходится с экспериментальными данными, свидетельствующими о большей устойчивости *транс*-структур стильбенов [34]. Полученный результат может объясняться дополнительной стабилизацией изомера **2г** за счет эффективного перекрывания π -систем параллельно ориентированных феналенильных групп, находящихся на расстоянии около 3 Å. Другие *цис*-изомеры (**2е** и **2д**) расположены выше по энергии на 2.1–3.7 и 2.4–8.5 ккал/моль в зависимости от приближения. Структуры **2ж–и**, представляющие дигидрофенантеновые формы, дестабилизированы более чем на 38 ккал/моль.

Расчеты магнитных свойств изомеров соединения **2** показали существование зависимости характера и силы обменных взаимодействий от их строения. Так, значительное расстояние между парамагнитными центрами *транс*-изомеров

2a–в приводит к полному отсутствию обмена. Аналогичные магнитные свойства предсказаны для *цис*-изомера **2д**, в котором, так же как и в *транс*-структурах, парамагнитные центры удалены друг от друга. Неожиданный результат получен для изомера **2е**, в котором предсказан слабый ферромагнитный обмен, не согласующийся с правилом альтернации спинов [35]. Наиболее вероятной причиной этого эффекта является искажение молекулы при стабилизации данного изомера (рис. 2), которое, как было показано ранее на примере бирадикальных систем [36], способно приводить не только к ослаблению обменных взаимодействий, но и смене их характера. В циклических структурах ожидаются антиферромагнитные обменные взаимодействия: умеренные в изомерах **2и** и **2з** и значительные в изомере **2ж** (табл. 1). Предсказанное для последнего изомера усиление обмена является следствием π – π -взаимодействий, возникающих в результате частичного перекрывания орбиталей феналенильных групп (рис. 3).

Отдельного внимания заслуживают магнитные свойства *цис*-изомера **2г**, для которого расчеты, выполненные с помощью двух приближений, привели к принципиально различающимся результатам (табл. 1). Так, использование функционала

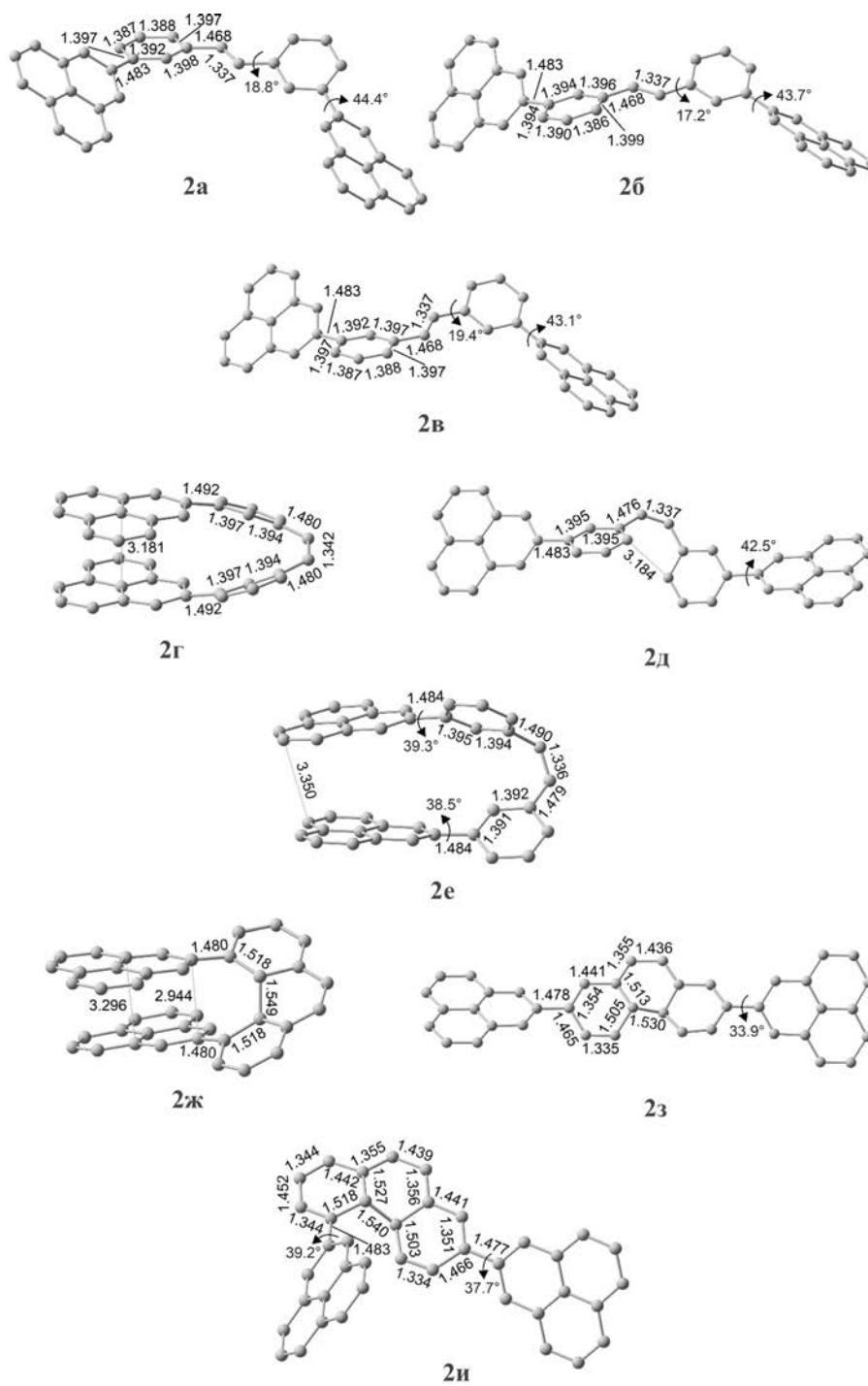


Рис. 2. Рассчитанные методом DFT M05-2X/6-311++G(d,p) геометрические характеристики изомеров стибена 2.

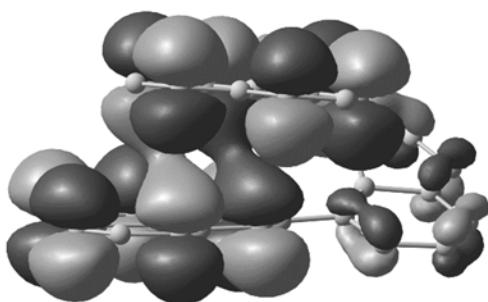


Рис. 3. Рассчитанная методом DFT M05-2X/6-311++G(d,p) форма граничной орбитали (SOMO $\alpha+\beta$) структуры **2г**.

M05-2X указывает на наличие сильного антиферромагнитного обмена ($J \sim -300 \text{ см}^{-1}$), в то же время функционал B3LYP в сочетании с эмпирической дисперсионной поправкой D3BJ предсказывает стабилизацию состояния с закрытой электронной оболочкой.

Анализ оптимизированных геометрий структур на синглетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) указывает на шахматную конфигурацию параллельно расположенных феналенильных полициклов (рис. 4). Ранее было показано [29, 37], что такая ориентация двух феналенилов является оптимальной для образования связывающей молекулярной орбитали (МО) из двух однократно заселенных орбиталей (SOMO) радикалов. С целью уточнения полученных при помощи метода DFT результатов проведены вычисления с использованием многоконfigurационного метода CASSCF и базиса Def2-TZVP. В активное пространство (6,6) включены орбитали π -систем феналенилов и стильбенового остова. Результаты CASSCF расчетов изомера **2г** в геометрии, полученной для структуры на синглетной ППЭ в приближении B3LYP+D3BJ, показали доминирование (более 91%) в основном состоянии конфигурации 222000, что указывает на его однодетерминантную природу и, как следствие, на закрытую электронную оболочку. Полученный результат подтверждает формирование новой связывающей орбитали из двух однократно заселенных орбиталей в результате реализации “pancake bonding” [29, 30]. Этот процесс схематично проиллюстрирован на рис. 5.

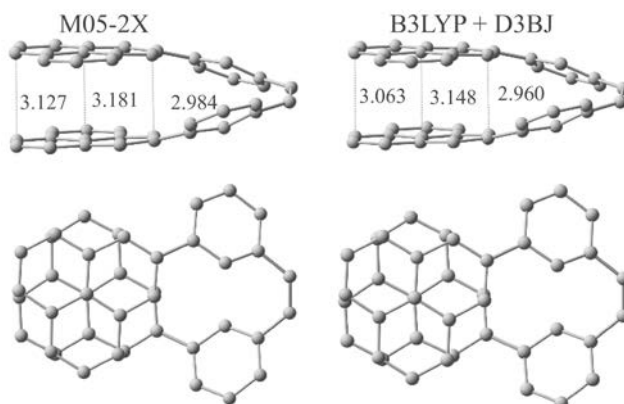


Рис. 4. Две проекции изомера **2г**, вычисленные с использованием функционалов M05-2X и B3LYP+D3BJ.

Таким образом, при помощи квантово-химических расчетов методом DFT на уровне M05-2X/6-311++G(d,p) и B3LYP+D3BJ/6-311++G(d,p) изучены стильбены **1** и **2**, содержащие в *пара*- и *мета*-положениях фенильных колец феналенильные заместители. Оптимизация геометрии на триплетной и синглетной ППЭ и последующее вычисление магнитных свойств изомеров рассмотренных соединений позволили выявить существование зависимости характера и силы обменных взаимодействий от их строения. Установлено, что в структурах с *транс*-формой стильбенов взаимодействия между неспаренными электронами феналенилов

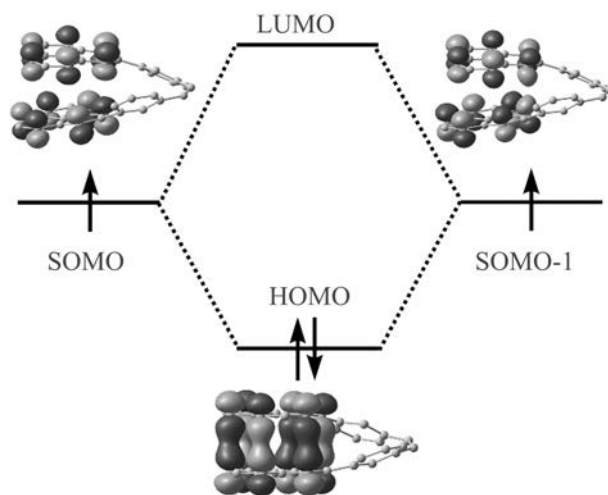


Рис. 5. Диаграмма орбитальных взаимодействий феналенильных заместителей в изомере **2г**.

отсутствуют, в то же время циклические структуры характеризуются антиферромагнитным обменом, согласующимся с правилом альтернации спинов. Наиболее интересный результат получен для *цис*-изомера соединения **2**, в котором предсказано состояние с закрытой электронной оболочкой, обусловленное формированием связывающей МО посредством двух однократно заселенных орбиталей. Этот процесс подтвержден высокоуровневыми расчетами методом CASSCF(6,6). Можно заключить, что наведенный облучением светом и/или посредством изменения температуры переход между *транс*- и *цис*- изомерами соединения **2** будет сопровождаться переключением спиновых состояний. Полученные данные открывают перспективы использования обнаруженного эффекта при разработке органических спиновых переключателей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проведены при помощи программы Gaussian 16 [38] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала M05-2X [39], успешно использованного ранее при теоретическом изучении димеров феноленилов и родственных систем [26, 27, 33], а также функционала B3LYP [40] с включением дисперсионной поправки Гримме D3BJ [41], сочетание которых корректно воспроизводит электронное строение и энергетические характеристики сложных органических и элементоорганических систем [32, 42–44]. Эффективность базисного набора 6-311++G(d,p) при изучении органических соединений с радикальными группами была продемонстрирована ранее [45–48]. Обсуждаемые в работе структуры, которым соответствуют минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и состояния с нарушенной симметрией [49], найдены посредством полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений с последующей проверкой стабильности DFT волновой функции. Характер найденных стационарных точек устанавливался посредством расчетов матрицы силовых констант. Вычисление параметров обменного взаимодействия (J , см⁻¹) проводили в рамках формализма нарушенной симметрии с использованием формулы, предложенной Ямагучи [50]. Графические изображения молекулярных

структур, представленные на рис. 1–5, получены при помощи программы ChemCraft [51].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Старикова Алёна Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5842-0559>

Чередев Максим Геннадьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8711-7580>

Стариков Андрей Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5613-6308>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01006, <https://rscf.ru/project/22-23-01006/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Г. Стариков является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuda K., Irie M. // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 7195. doi 10.1021/ja000605v
2. Matsuda K., Irie M. // Chem. Lett. 2000. Vol. 1. P. 16. doi 10.1246/cl.2000.16
3. Nishizawa S., Hasegawa J., Matsuda K. // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 20169. doi 10.1021/acs.jpcc.5b06738
4. Huang J., Wang Y.-F., Xu L., Liu Y.-M., Zhou G., Li J., Li Z.-R. // J. Phys. Org. Chem. 2019. Vol. 32. P. e3973. doi 10.1002/poc.3973
5. Saha A., Latif I.A., Datta S.N. // J. Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 115. N. 8. P. 1371. doi 10.1021/jp107049u
6. Bhattacharjee U., Panda A., Latif I.A., Datta S.N. // J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 114. P. 6701. doi: 10.1021/jp102939m.
7. Ravat P., Šolomek T., Häussinger D., Blacque O., Juriček M. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 10839. doi 10.1021/Jacs.8B05465
8. Šolomek T., Ravat P., Mou Z., Kertesz M., Juriček M. // J. Org. Chem. 2018. Vol. 83. P. 4769. doi 10.1021/Acs.Joc.8B00656
9. Günther K., Grabicki N., Battistella B., Grubert L., Dumele O. // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144. P. 8707. doi 10.1021/jacs.2c02195
10. Sato K., Nakazawa S., Rahimi R., Ise T., Nishida S., Yoshino T., Mori N., Toyota K., Shiomi D., Yakiyama Y., Morita Y., Kitagawa M., Nakasuji K., Nakahara M.,

- Hara H., Carl P., Höfer P., Takui T. // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19. P. 3739. doi 10.1039/B819556K
11. Ratera I., Veciana J. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 303. doi 10.1039/C1CS15165G
12. Sato O. // Nat. Chem. 2016. Vol. 8. P. 644. doi 10.1038/nchem.2547
13. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. // Усп. хим. 2009. Т. 78. P. 1051; Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // Rus. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. P. 971. doi 10.1070/RC2009v078n11ABEH004093
14. Tolstikov S., Tretyakov E., Fokin S., Suturina E., Romanenko G., Bogomyakov A., Stass D., Maryasov A., Fedin M., Gritsan N., Ovcharenko V. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 2793. doi 10.1002/chem.201302681
15. Tretyakov E.V., Zhivetyeva S.I., Petunin P.V., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Bagryanskaya I.Y., Bogomyakov A.S., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Trusova M.E., Shundrina I.K., Zaytseva E.V., Parkhomenko D.A., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 59. P. 20704. doi 10.1002/anie.202010041
16. Tretyakov E.V., Petunin P.V., Zhivetyeva S.I., Gorbunov D.E., Gritsan N.P., Fedin M.V., Stass D.V., Samoilova R.I., Bagryanskaya I.Y., Shundrina I.K., Bogomyakov A.S., Kazantsev M.S., Postnikov P.S., Trusova M.E., Ovcharenko V.I. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. P. 8164. doi 10.1021/jacs.1c02938
17. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Терентьев А.О., Крылов И.Б., Магдесиева Т.В., Мажукин Д.Г., Грицан Н.П. // Усп. хим. 2022. Т. 91. P. RCR5025; Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Magdesieva T.V., Mazhukin D.G., Gritsan N.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. 91. P. 1. doi 10.1070/RCR5025
18. Goto K., Kubo T., Yamamoto K., Nakasuji K., Sato K., Shiomi D., Takui T., Kubota M., Kobayashi T., Yakusi K., Ouyang J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 1619. doi 10.1021/ja9836242
19. Inoue J., Fukui K., Kubo T., Nakazawa S., Sato K., Shiomi D., Morita Y., Yamamoto K., Takui T., Nakasuji K. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. P. 12702. doi 10.1021/ja016751y
20. Pavliček N., Mistry A., Majzik Z., Moll N., Meyer G., Fox D. J., Gross L. // Nat. Nanotechnol. 2017. Vol. 12. P. 308. doi 10.1038/nnano.2016.305
21. Mishra S., Beyer D., Eimre K., Liu J., Berger R., Gröning O., Pignedoli C.A., Müllen K., Fasel R., Feng X., Ruffieux P. // J. Am. Chem. Soc. 2019. Vol. 141. P. 10621. doi 10.1021/jacs.9b05319
22. Su J., Telychko M., Hu P., Macam G., Mutombo P., Zhang H., Bao Y., Cheng F., Huang Z.Q., Qiu Z., Tan S.J.R., Lin H., Jelinek P., Chuang F.C., Wu J., Lu J. // Sci. Adv. 2019. Vol. 5. P. eaav7717. doi 10.1126/sciadv.aav7717
23. Su J., Fan W., Mutombo P., Peng X., Song S., Ondráček M., Golub P., Brabec J., Veis L., Telychko M., Jelinek P., Wu J., Lu J. // Nano Lett. 2021. Vol. 21. P. 861. doi 10.1021/acs.nanolett.0c04627
24. Mishra S., Xu K., Eimre K., Komber H., Ma J., Pignedoli C.A., Fasel R., Feng X., Ruffieux P. // 2021. Vol. 13. P. 1624. doi 10.1039/d0nr08181g
25. Beaujean P., Kertesz M. // Theor. Chem. Acc. 2015. Vol. 134. P. 147. doi 10.1007/s00214-015-1750-3
26. Mou Z., Kubo T., Kertesz M. // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 18230. doi 10.1002/chem.201503409
27. Mou Z., Kertesz M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 10188. doi 10.1002/anie.201704941
28. Mou Z., Tian Y.-H., Kertesz M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 24761. doi 10.1039/C7CP04637E
29. Kertesz M. // Chem. - Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 400. doi 10.1002/chem.201802385
30. Cui Z.-H., Wang M.-H., Lischka H., Kertesz M. // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 1. P. 1647. doi 10.1021/jacsau.1c00272
31. Pal A.K., Hansda S., Datta S.N. // J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 117. P. 1773. doi 10.1021/jp306715y
32. Стариков А.Г., Чегерев М.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 7. С. 1369; Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. P. 1369. doi 10.1007/s11172-022-3542-y
33. Стариков А.Г., Чегерев М.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // ЖСХ. 2023. Т. 64. № 1. С. 104314; Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A. // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. P. 58. doi 10.1134/S0022476623010031
34. Likhtenshtein G., Stilbenes. Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010. P. 360 p.
35. Baumgarten M., Karabunarliev S. // Chem. Phys. 1999. Vol. 244. P. 35. doi 10.1016/S0301-0104(99)00090-7
36. Ko K.C., Park Y.G., Cho D., Lee J.Y. // J. Phys. Chem. (A). 2014. Vol. 118. P. 9596. doi 10.1021/jp5072007
37. Takamuku S., Nakano M., Kertesz M. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 7474. doi 10.1002/chem.201700999
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G.,

- Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian16. Revision A.03. Wallingford: Gaussian, 2016.
39. Zhao Y., Schultz N.E., Truhlar D.G. // J. Chem. Theory Comput. 2006. Vol. 2. P. 364. doi 10.1021/ct0502763
 40. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
 41. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. Vol. 32. P. 1456. doi 10.1002/jcc.21759
 42. Goerigk L., Grimme S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 6670. doi 10.1039/c0cp02984j
 43. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K., Starikov A., Jurkschat K., Baranov E.V., Stash A.I., Fukin G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. N 6. P. 875. doi 10.1002/ejic.201801383
 44. Arsenyeva K.V., Klimashevskaya A.V., Pashanova K.I., Trofimova O.Yu., Chegerev M.G., Starikova A.A., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Yakushev I.A., Piskunov A.V. // Appl. Organomet. Chem. 2022. Vol. 36. N 4. P. e6593. doi 10.1002/aoc.6593
 45. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Boldyrev A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. P. 1288. doi 10.1039/C9CP05922A
 46. Старикова А.А., Стариков А.Г., Миняев Р.М., Болдырев А.И., Минкин В.И. // Докл. АН. 2018. Т. 478. № 4. С. 419; Starikova A.A., Starikov A.G., Minyaev R.M., Boldyrev A.I., Minkin V.I. // Doklady Chem. 2018. Vol. 478. P. 21. doi 10.1134/S0012500818020015
 47. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. // J. Phys. Chem. (A). 2021. Vol. 125. P. 6562. doi 10.1021/acs.jpca.1c02794
 48. Стариков А.Г., Чегерев М.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // Докл. АН. 2022. Т. 503. С. 20; Starikov A.G., Chegerev M.G., Starikova A.A., Minkin V.I. // Doklady Chem. 2022. Vol. 503. P. 51. doi 10.1134/S0012500822030028
 49. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 5737. doi 10.1063/1.440939
 50. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y., Kawakami T., Yamanaka S., Okumura M., Yamaguchi K. // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 432. P. 343. doi 10.1016/j.cplett.2006.10.023
 51. Chemcraft, version 1.7, 2013. <http://www.chemcraftprog.com>.

Phenalenyl-Substituted Stilbenes as the Basis for Spin Switches: Quantum-Chemical Modeling

A. A. Starikova^{a,*}, M. G. Chegerev^a, and A. G. Starikov^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: aastarikova@sfsu.ru

Received September 10, 2023; revised September 22, 2023; accepted September 25, 2023

Isomers of stilbenes containing phenalenyl substituents in the *para*- and *meta*-positions of phenyl rings were studied by means of density functional theory method. Exchange coupling in structures with the *trans*-form of stilbenes is absent. In the *cis*-isomer of a *meta*-substituted compound, the state with a closed electron shell is stabilized due to two-electron multicenter interactions, which is confirmed by CASSCF calculations. The predicted transition between the triplet and singlet states as a result of *trans-cis* isomerization opens up prospects for using the discovered effect in the development of organic spin switches.

Keywords: stilbene, phenalenyl, radical, magnetic properties, density functional theory