

УДК 541.139:544.18:546.562

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕМОСТИКОВЫХ ДОНОРНЫХ АТОМОВ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**С.И. Левченков¹, И.Н. Щербаков², Л.Д. Попов², А.И. Ураев², К.Ю. Супоницкий³,
А.А. Зубенко⁴, А.М. Ионов², В.А. Коган²**¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: s.levchenkov@gmail.com

²Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

Статья поступила 15 января 2014 г.

С доработки — 12 июня 2014 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован пиразолатно-мостиковый биядерный комплекс меди(II) с гетероциклическим азометиновым лигандом — продуктом конденсации 1,3-диаминопропанола-2 с 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразолом. Структура комплекса сопоставлена со структурой его пиразолонового аналога. Показано, что к лучшему согласию с магнетохимическим экспериментом приводит использование для расчета $2J$ предварительно оптимизированной геометрии, а не геометрии из данных РСА.

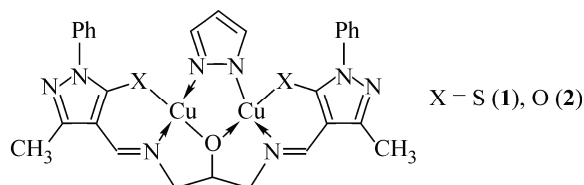
Ключевые слова: азометины, комплексные соединения, рентгеноструктурный анализ, магнетохимия, обменное взаимодействие, теория функционала плотности.

Комплексы меди(II) с *бис*-азометинами на основе 1,3-диаминопропанола-2, содержащие несимметричный обменный фрагмент, являются удобными моделями для изучения основных факторов, определяющих характер и силу обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [1—3]. Наличие в системах с несимметричным обменным фрагментом двух каналов сверхобменного взаимодействия, различных в отношении как угловой, так и орбитальной составляющей, существенно усложняет детальный анализ и интерпретацию магнетохимического поведения подобных систем [1]. Простейшим феноменологическим подходом в данном случае является выведение магнетоструктурных корреляций, связывающих величину параметров магнитного обмена с некоторыми структурными характеристиками комплексов [4—6]. Для теоретической интерпретации магнитного обмена в системах с несимметричным обменным фрагментом с самого начала активно привлекались различные квантово-химические методы. Достаточно продуктивной для качественной интерпретации магнитного обмена оказалась концепция "комплементарности" либо "антикомплементарности" орбиталей мостиковых фрагментов, основанная на теории Хоффмана [7—13]. В последние годы наиболее широкое распространение получил прямой расчет параметров обменного фрагмента с помощью метода теории функционала плотности (DFT) в приближении "нарушенной симметрии" (broken symmetry approach) [14—18].

Среди комплексов меди(II) с *бис*-азометинами на основе 1,3-диаминопропанола-2 наиболее хорошо изучены соединения, обменный фрагмент которых включает, помимо алкоксидного, карбоксилатный либо пиразолатный экзогенный мостик [1]. Основное внимание при этом уде-

ляется влиянию на магнитный обмен природы мостика и геометрии комплексов с N_2O_3 -донорными лигандами данного типа. Проблема влияния природы немостиковых донорных атомов на обменное взаимодействие в данных системах до настоящего времени практически не изучена.

В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного исследования пирозолатно-мостикового биядерного комплекса меди(II) с N_2OS_2 -донорным лигандом типа **1**, а также результаты квантово-химического моделирования магнитного обменного взаимодействия в данном комплексе и его ранее описанном кислородном аналоге **2** [19].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразол получали по ранее описанной методике [20].

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer 240С. Спектры ПМР регистрировали в $DMCO-d_6$ на спектрометре Varian Unity 300 (300 МГц) в импульсном фурье-режиме; внутренний стандарт — ГМДС. ИК спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в области $400-4000\text{ см}^{-1}$; образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Бис-азометин H_3L . К горячему раствору 2 ммоль 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола в 10 мл бензола приливали раствор 1 ммоль 1,3-диаминопропанола-2 в 5 мл бензола. Смесь кипятили с обратным холодильником 1 ч; выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали бензолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Перекристаллизовывали из смеси метанол—ДМФА (2:1).

Выход 65 %. $T_{пл}$ 238 °С. Элементный анализ: брутто-формула $C_{25}H_{26}N_6OS_2$; вычислено, %: С 61,20, Н 5,34, N 17,13; найдено, %: С 61,35, Н 5,18, N 17,47.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3309 $\nu(OH)$, 3190 $\nu(NH)$, 1651, 1585 $\nu(C=N)$, 1231 $\nu(C=S)$. ЭСП в дихлорметане (λ , нм (ϵ , л· cm^{-1} ·моль $^{-1}$)): 281 (27050), 310 (28350), 382 (9400). ПМР спектр в $DMCO-d_6$ (δ , м. д.): 2,25 с (6H, CH_3); 3,58—3,65 м (2H, CH_2); 3,78—3,82 м (2H, CH_2); 4,02 шс (1H, CH); 5,90 д (1H, J 5,4 Гц, OH); 7,28—7,33 м (2H, $CH_{аром}$); 7,44 т (4H, J 7,8 Гц, $CH_{аром}$); 7,90 д (4H, J 7,8 Гц, $CH_{аром}$); 8,44 д (2H, J 14,1 Гц, CHN); 12,60 м (2H, NH).

Комплекс **1.** К горячему раствору 0,5 ммоль H_3L в 10 мл метанола добавляли 1 ммоль пиразола, 2 ммоль триэтиламина и горячий раствор 1 ммоль перхлората меди(II) в 5 мл метанола. Смесь кипятили с обратным холодильником 1 ч. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме. Монокристаллы комплекса, пригодные для РСА, были получены перекристаллизацией из хлороформа.

Выход 50 %. $T_{пл}$ 198 °С. Элементный анализ: брутто-формула $C_{29}H_{27}Cl_3Cu_2N_8OS_2$; вычислено, %: С 43,48, Н 3,40, N 13,99, Cu 15,86; найдено, %: С 43,31, Н 3,54, N 14,17, Cu 15,72. ИК спектр (ν , cm^{-1}): 1621, 1597 $\nu(C=N)$.

Магнитная восприимчивость комплекса **1** измерена относительным методом Фарадея в интервале температур 77,4—300 К, $\mu_{эф}$: 1,14 М.Б. (295 К) и 0,24 М.Б. (77,4 К).

Рентгеноструктурное исследование. Кристалл комплекса **1** темно-коричневого цвета и пластинчатого габитуса размерами 0,24×0,18×0,03 мм ($C_{29}H_{27}Cl_3Cu_2N_8OS_2$, $M = 801,14$) триклинный, пространственная группа $P-1$, при $T = 100\text{ К}$: $a = 9,3783(6)$, $b = 9,7538(6)$, $c = 17,8658(10)\text{ \AA}$, $\alpha = 75,4100(10)$, $\beta = 83,5420(10)$, $\gamma = 87,4070(10)^\circ$, $V = 1571,28(16)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{выч} = 1,693\text{ г/см}^3$, $F(000) = 812$, $\mu = 1,782\text{ мм}^{-1}$.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 17035 отражений ($R_{int} = 0,0426$) измерены на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором ($T = 100\text{ К}$, MoK_α -

Избранные межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град.) в структуре соединения **1**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Cu(1)—O(1)	1,9110(19)	O(1)—Cu(1)—N(1)	82,89(9)	O(1)—Cu(2)—N(4)	83,27(9)
Cu(1)—N(1)	1,954(2)	O(1)—Cu(1)—N(7)	84,87(9)	O(1)—Cu(2)—N(8)	84,34(9)
Cu(1)—N(7)	1,968(2)	N(1)—Cu(1)—N(7)	167,74(10)	N(4)—Cu(2)—N(8)	167,52(10)
Cu(1)—S(1)	2,2665(8)	O(1)—Cu(1)—S(1)	174,57(6)	O(1)—Cu(2)—S(2)	171,70(6)
Cu(2)—O(1)	1,913(2)	N(1)—Cu(1)—S(1)	99,27(7)	N(4)—Cu(2)—S(2)	99,77(7)
Cu(2)—N(4)	1,958(2)	N(7)—Cu(1)—S(1)	92,99(7)	N(8)—Cu(2)—S(2)	92,71(7)
Cu(2)—O(8)	1,975(2)				
Cu(2)—S(2)	2,2636(8)				

излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование, $\theta_{\max} = 29,00^\circ$ [21]. Поглощение рентгеновского излучения учтено полуэмпирически ($T_{\min}/T_{\max} = 0,912/0,983$) с помощью программы SADABS [22]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F_{hkl}^2 . Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = n = 1,5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для остальных атомов C). Окончательные факторы расходимости $R_1 = 0,0401$ и $wR_2 = 0,0780$ для 5768 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,0740$ и $wR_2 = 0,0893$ для всех 8331 независимых отражения, 417 уточняемых параметров, GOOF = 0,993. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [23]. Основные длины связей и углы в структуре комплекса **1** приведены в табл. 1. Координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 964655; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [24] с обменной частью в форме, предложенной Бекке [25], и корреляционной частью Ли—Янга—Парра [26]. В качестве базисного набора использовали валентно-расщепленный базис 6-311G(d). Минимумы на поверхности потенциальной энергии идентифицировали для каждой структуры расчетом матрицы силовых постоянных и частот нормальных колебаний. Параметры обмена $2J$ рассчитывали по апробированной ранее [27, 28] методике, основанной на подходе, известном как метод "нарушенной симметрии" (*broken symmetry approach*, BS) [29—32].

Для расчета параметра обмена в рамках метода BS использовали формулу Ямагучи (1) [32], применимую для различных значений интеграла перекрывания спин-орбиталей, которая хорошо зарекомендовала себя в сочетании с гибридными функционалами:

$$2J = \frac{2(E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}})}{\langle S_{\text{HS}}^2 \rangle - \langle S_{\text{BS}}^2 \rangle}. \quad (2)$$

Здесь E , $\langle S^2 \rangle$ — полная энергия и ожидаемое значение квадрата полного спина состояний; индекс HS используется для обозначения высокоспинового состояния (*high spin*), BS — низкоспинового состояния (состояния "нарушенной симметрии").

Оптимизацию геометрии проводили по всем геометрическим параметрам, без ограничений на симметрию. Энергию низкоспинового (BS) состояния рассчитывали при геометрии, полученной при оптимизации молекул комплекса в триплетном состоянии. Расчеты проводили на кластере WSD ВЦ ЮГИНФО ЮФУ с помощью программы Gaussian 03 [33]. Для подготовки данных и визуализации результатов расчетов использовали программу Chemcraft [34]. Энергии триплетных состояний и состояний "нарушенной симметрии", вычисленные и экспериментальные значения параметров обмена $2J$ в комплексах **1** и **2** приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Энергии триплетных состояний (HS) и состояний "нарушенной симметрии" (BS), вычисленные и экспериментальные значения параметров обмена $2J$, валентные углы α при алкоксидном мостиковом атоме, диэдральный угол θ (между плоскостями Cu(1)O(1)C(1) и Cu(2)O(1)C(1)) и расстояние Cu—Cu в комплексах **1** и **2** по данным расчета

Комплекс	α , град.	θ , град.	$d(\text{Cu}\dots\text{Cu})$, Å	Полная энергия, а.е.э.		$2J_{\text{расч.}}$, см ⁻¹	$2J_{\text{эксп.}}$, см ⁻¹
				HS	BS		
Фиксированная геометрия							
1	127,6	11,7	3,430	-5673,3625782	-5673,3643009	-726	-425
2	125,8	1,63	3,373	-5027,3532109	-5027,3551877	-834	-449
Оптимизированная геометрия							
1	122,0	39,9	3,392	-5673,7067186	-5673,7077374	-435	-425
2	120,0	43,9	3,341	-5027,7791841	-5027,7803423	-499	-449

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бис-азометин **H₃L** получен конденсацией 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола и 1,3-диаминопропанола-2 в бензоле. Присутствие в ПМР спектре **H₃L** (см. экспериментальную часть) мультиплетного сигнала от двух NH-протонов и дублета от CHN-протонов, преобразующегося при добавлении D₂O в синглет при 8,41 м.д., указывает на то, что **H₃L**, подобно другим азометинам 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола [35—37] и своему кислородному аналогу [19], существует в тиопиразолоновой таутомерной форме.

Комплекс **1** состава [Cu₂L(Pz)]·CHCl₃ (Pz — пиразолат-анион) получен взаимодействием бис-азометина **H₃L** с перхлоратом меди(II) в присутствии пиразола и триэтиламина как депротонирующего агента с последующей перекристаллизацией из хлороформа. Данные ИК спектроскопии указывают на координацию бис-азометина в комплексе **1** в трижды депротонированной форме.

Молекулярная структура комплекса **1** представлена на рис. 1. Координационный полиэдр атомов меди — искаженный квадрат. Отклонение атомов меди от плоскости донорных атомов N₂OS составляет 0,043 Å для атома Cu(1) и 0,065 Å для атома Cu(2). Метинный атом C(1) разупорядочен по двум кристаллографическим положениям в соотношении заселенностей 65:35 (далее приведены геометрические параметры для преобладающей конформации молекулы).

Молекула комплекса в целом является практически плоской; величина двугранного угла между плоскостями Cu(1)O(1)C(1) и Cu(2)O(1)C(1), которая обычно используется в качестве

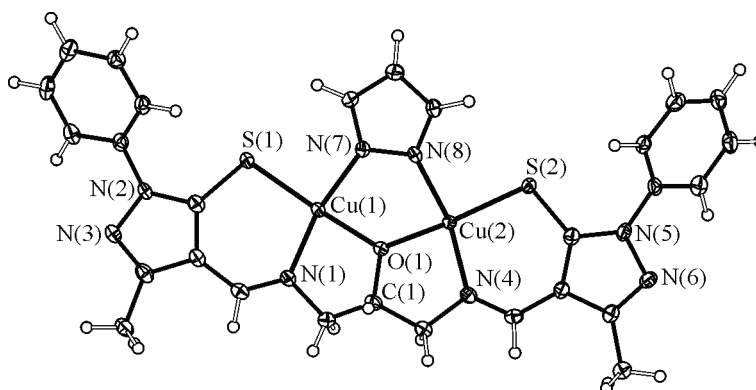


Рис. 1. Строение комплекса **1** (эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50 %, молекула хлороформа не показана)

количественной меры искажения биядерного фрагмента в подобных комплексах [15], равна $11,67^\circ$.

Оба шестичленных металлхелатных цикла практически плоские; атомы S(1) и S(2) выходят из плоскости остальных атомов на 0,265 и 0,151 Å соответственно. Пятичленные металлхелатные циклы Cu(1)O(1)C(1)C(2)N(1) и Cu(2)O(1)C(1)C(14)N(4) имеют конформацию *конверта*, "клапан" которого образован метиновым атомом C(1), который отклоняется от средней плоскости остальных атомов на 0,417 и 0,392 Å соответственно.

Пирамидализация алкоксидного мостикового атома кислорода O(1) крайне незначительна (сумма валентных углов равна $358,77^\circ$). Величина валентного угла Cu(1)O(1)Cu(2) составляет $127,6(1)^\circ$, расстояние медь—медь 3,4304(5) Å.

Сравнение структуры комплекса **1** со структурой его пиразолонового аналога [19] показало, что замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы приводит к некоторому изменению структуры комплекса, но мало сказывается на строении обменного фрагмента. Основные структурные параметры, влияющие на магнитный обмен между ионами меди(II) [1], при замене кислорода на серу меняются незначительно: в комплексе **2** валентный угол при алкоксидном мостиковом атоме Cu(1)O(1)Cu(2) равен $125,8(1)^\circ$, расстояние медь—медь 3,3732(6) Å [19]. В то же время замена атома кислорода на атом серы приводит к некоторому ослаблению связей алкоксидного мостикового атома кислорода с атомами меди, обусловленному *транс*-влиянием атомов серы [38]: длины соответствующих связей составляют 1,911(2) и 1,913(2) Å в комплексе **1** против 1,891(2) и 1,897(2) Å в комплексе **2**.

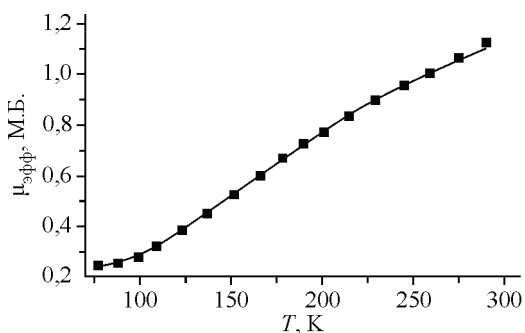
Переход от пиразолонового к тиопиразолоновому лиганду приводит к заметно большей некопланарности пиразольных и бензольных циклов (величины диэдральных углов между их средними плоскостями составляют $34,0$ и $40,6^\circ$ для комплекса **1** и $9,7$ и $21,1^\circ$ для комплекса **2** [19]). Следует отметить, что в случае комплексов меди(II) с азометинами и гидразонами 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола угол между плоскостями пиразольных и бензольных циклов варьируется в очень широких пределах — от 4 до 36° , и определяется, по-видимому, прежде всего эффектами кристаллической упаковки [19, 39—42]. В единственном структурно охарактеризованном ранее комплексе меди(II) с азометином 1-фенил-3-метил-4-формил-5-меркаптопиразола этот угол составляет $37,5^\circ$ [43].

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса **1** показало, что между ионами меди(II) в нем имеет место сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие. Зависимость эффективного магнитного момента комплекса от температуры показана на рис. 2. Величина параметра обменного взаимодействия $2J$, рассчитанная в рамках модели изотропного обмена Гейзенберга—Дирака—Ван Флека [44] по уравнению Блини—Бауэrsa [45], составляет -425 см^{-1} ($g = 2,10$, мольная доля парамагнитной примеси $f = 0,016$).

Таким образом, замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы приводит к некоторому ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия в комплексе **1** по сравнению с комплексом **2**, в котором величина $2J$ равна — 449 см^{-1} [19].

Для теоретического изучения обменных взаимодействий в комплексах **1** и **2** был проведен квантово-химический расчет параметров обмена $2J$ в рамках метода "нарушенной симметрии" [29—32] как для фиксированной (из данных РСА), так и для предварительно оптимизированной геометрии комплексов.

Расчет параметров обменного взаимодействия в комплексах с использованием фиксированной геометрии дает величины $2J$, почти вдвое превышающие по абсолютной величине экспериментальные значения (см. табл. 2). Оптимизация геометрии ком-



плекса **1** (в расчете на один ион Cu(II)) от температуры

Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного момента комплекса **1** (в расчете на один ион Cu(II)) от температуры

плексов приводит к существенному понижению энергии состояний и заметно сказывается на величине синглет-триплетного расщепления (см. табл. 2). Следует отметить, что оптимизация геометрии сопровождается изменением структурных параметров обменных фрагментов: существенно увеличивается диэдральный угол θ между плоскостями $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{C}(1)$ и $\text{Cu}(2)\text{O}(1)\text{C}(1)$ (с $11,7$ до $39,9^\circ$ для комплекса **1** и с $1,6$ до $43,9^\circ$ для **2**), что приводит к некоторому уменьшению угла α при алкоксидном мостиковом атоме и расстояния медь—медь. Угол разворота фенильных заместителей относительно пиразольных циклов в комплексе **1** для оптимизированной геометрии заметно больше, чем в кислородном аналоге **2** ($39,1$ и $39,4^\circ$ для комплекса **1** и $20,5^\circ$ для комплекса **2** соответственно), что в целом согласуется со структурными данными по изученным ранее комплексам данного типа. Это позволяет предположить, что в случае комплекса **1** большая некопланарность бензольного и пиразольного циклов обусловлена не эффектами кристаллической упаковки, а стерическим отталкиванием объемного атома серы и атома водорода в *орто*-положении фенильного заместителя.

Расчет обменных параметров для оптимизированной геометрии комплексов **1** и **2** дает величины $2J$, хорошо согласующиеся с экспериментальными: -435 и -499 см^{-1} для комплексов **1** и **2** соответственно (см. табл. 2).

Поскольку кроме геометрических факторов на обменное взаимодействие между парамагнитными центрами существенно влияет и орбитальный, был проведен анализ формы спин-орбиталей (СМО) и распределения спиновой плотности в моделируемых соединениях. Верхние занятые СМО в обоих случаях существенно делокализованы по молекуле комплексов: кроме ионов меди(II), значителен вклад АО донорных атомов ближайшего координационного окружения и мостиковых групп. Каждая из СМО преимущественно локализована на атомах одного из парамагнитных центров, однако, имеется и вклад *d*-АО второго иона меди(II). Замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы приводит к существенному изменению формы СМО.

Как хорошо видно из рис. 3, на котором приведены формы СМО α -типа для низкоспинового состояния с "нарушенной симметрией" комплексов **1** и **2**, вклад атома серы в СМО значительно превышает таковой для атома кислорода; одновременно несколько уменьшается вклад в СМО АО алкоксидного и пиразолатного мостиков и азотетинных атомов азота.

Аналогичные выводы можно сделать и из анализа распределения спиновой плотности по Малликену в триплетном и BS состоянии комплексов, приведенного в табл. 3. Распределение спиновой плотности по Малликену в состоянии "нарушенной симметрии" комплексов **1** и **2** показано на рис. 4.

При переходе от высокоспинового к низкоспиновому состоянию спиновая плотность на атомах меди и мостиковых атомах по модулю уменьшается, что свидетельствует о существенном перекрытии соответствующих магнитных СМО. Переход от N_2O_3 -донорного лиганда (комплекс **2**) к N_2OS_2 -донорному (комплекс **1**) приводит к существенному уменьшению спиновой плотности на атомах меди как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии в результате увеличения ее делокализации на лиганды, прежде всего, на атомы серы.

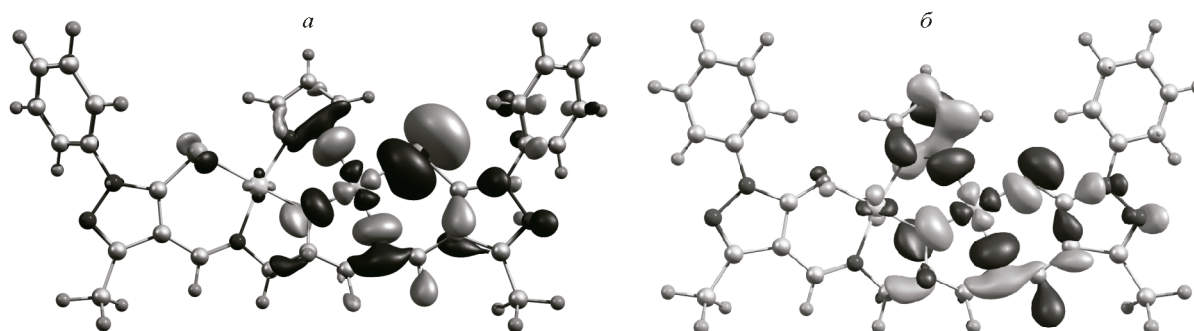


Рис. 3. Верхние занятые СМО α -типа в комплексах **1** (а) и **2** (б) в низкоспиновом состоянии (BS)

Т а б л и ц а 3

Распределение спиновой плотности на донорных атомах в комплексах **1** и **2** для высокостинного (HS) и низкостинного (BS) состояний (оптимизированная геометрия)

Комплекс	Состояние	Cu	Мостиковые атомы		Немостиковые атомы	
			O _{алк}	N _{пиразол}	O/S	N _{азомер}
1	HS	0,596	0,170	0,080	0,135	0,082
		0,596		0,081	0,136	0,081
2	HS	±0,589	0,000	±0,078	±0,132	±0,080
		0,659	0,193	0,071	0,071	0,083
	BS	0,659		0,071	0,071	0,083
		±0,651	0,000	±0,070	±0,069	±0,082

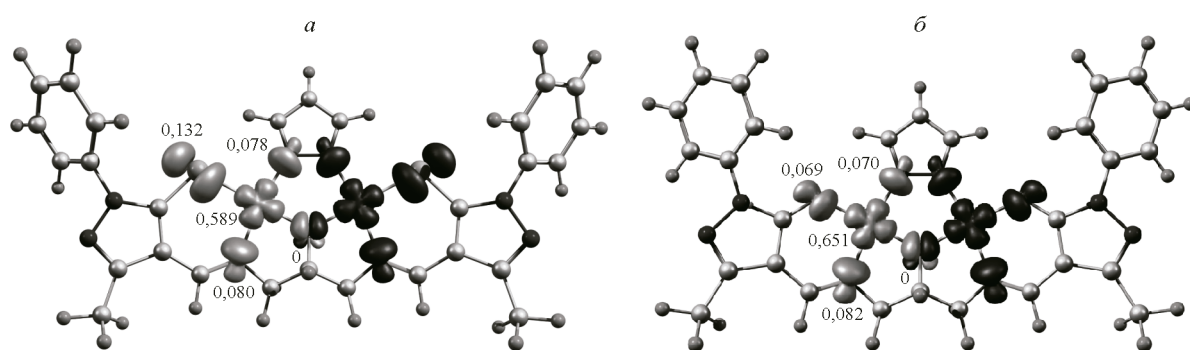


Рис. 4. Распределение спиновой плотности по Малликену в состоянии "нарушенной симметрии" комплексов **1** (а) и **2** (б)

Таким образом, замена немостикового донорного атома кислорода на атом серы в пиразолатно-мостиковых комплексах меди(II) с N₂O₃- и N₂OS₂-донорными бис-азометинами, содержащими пиразольный фрагмент, приводит к противонаправленному изменению как геометрических, так и орбитальных факторов, определяющих силу антиферромагнитного обменного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00383_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Координац. химия. – 2010. – **36**, № 6. – С. 403 [Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N. // Russ. J. Coord. Chem. – 2010. – **36**, N 6. – P. 401].
2. Negodaev I., De Graaf C., Caballol R., Lukov V.V. // Inorg. Chim. Acta. – 2011. – **375**, N 1. – P. 166.
3. Стариков А.Г., Коган В.А., Луков В.В. и др. // Координац. химия. – 2009. – **35**, № 8. – С. 625 [Stariikov A.G., Kogan V.A., Lukov V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. – 2009. – **35**, N 8. – P. 616].
4. Charlot M.F., Kahn O., Jeannin S., Jeannin Y. // Inorg. Chem. – 1980. – **19**, N 5. – P. 1410.
5. Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Cano J. // Inorg. Chem. – 1997. – **36**, N 17. – P. 3683.
6. Ruiz E., Alemany P., Alvarez S., Cano J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – **119**, N 6. – P. 1297.
7. Nishida Y., Takeuchi M., Takahashi K., Kida S. // Chem. Lett. – 1985. – **14**, N 5. – P. 631.
8. Nishida Y., Kida S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1986. – N 12. – P. 2633.
9. Nishida Y., Kida S. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 3. – P. 447.
10. McKee V., Zvagulis M., Reed C.A. // Inorg. Chem. – 1985. – **24**, N 19. – P. 2914.
11. Sun Y.-M., Wang L.-L., Wu J.-S. // Transition Met. Chem. – 2008. – **33**, N 8. – P. 1035.
12. Wang L.-L., Sun Y.-M., Qi Z.-N., Liu C.-B. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – **112**, N 36. – P. 8418.
13. Zeyrek C.T., Elmali A., Elerman Y. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2004. – **680**, N 1-3. – P. 159.
14. Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P. // J. Comput. Chem. – 1999. – **20**, N 13. – P. 1391.

15. *Ciofini I., Daul C.A.* // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – **238-239**. – P. 187.
16. *Moreira I. de P.R., Costa R., Filatov M., Illas F.* // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – **3**, N 3. – P. 764.
17. *Cremades E., Cauchy T., Cano J., Ruiz E.* // *Dalton Trans.* – 2009. – N 30. – P. 5873.
18. *Боженко К.В., Алдошин С.М., Минкин В.И. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2010. – **59**, № 3. – С. 479 [Bozhenko K.V., Aldoshin S.M., Minkin V.I. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2010. – **59**, N 3. – P. 489].
19. *Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – **17**. – P. 1.
20. *Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А.* // *Журн. орган. химии.* – 1969. – **5**, № 9. – С. 1685.
21. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
22. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. – Göttingen: Göttingen University, Germany, 2004.
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
24. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 45. – P. 11623.
25. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
26. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
27. *Popov L.D., Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I. et al.* // *J. Coord. Chem.* – 2008. – **61**, N 3. – P. 392.
28. *Shcherbakov I.N., Levchenkov S.I., Tupolova Yu.P. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – **2013**, N 28. – P. 5033.
29. *Ginsberg A.P.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – **102**, N 1. – P. 111.
30. *Noodleman L., Peng C.Y., Case D.A., Mouesca J.-M.* // *Coord. Chem. Rev.* – 1995. – **144**. – P. 119.
31. *Lacroix P. G., Daran J.-C.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – N 8. – P. 1369.
32. *Soda T., Kitagawa Y., Onishi T. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – **319**, N 3-4. – P. 223.
33. Gaussian 03, Revision D.01. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
34. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* Chemcraft version 1.6 (build 338): <http://www.chemcraftprog.com>.
35. *Hennig L., Kirmse R., Hammerich O. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1995. – **234**, N 1-2. – P. 67.
36. *Rasmussen J.C., Toftlund H., Nivorzhkin A.N. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – **251**, N 1-2. – P. 291.
37. *Ураев А.И., Васильченко И.С., Бородкин Г.С. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – **54**, № 3. – С. 623 [Uraev A.I., Vasil'chenko I.S., Borodkin G.S. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2005. – **54**, N 3. – P. 633].
38. *Коган В.А., Щербаков И.Н.* // *Росс. хим. журн.* – 2004. – **48**, № 1. – С. 69 [Kogan V.A., Shcherbakov I.N. // *Russ. Khim. Zhurn.* – 2004. – **48**, N 1. – P. 69].
39. *Leovac V.M., Bogdanovic G.A., Jovanovic L.S. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* – 2011. – **105**, N 11. – P. 1413.
40. *Li H.-G., Yang Z.-Y., Qin D.-D.* // *Inorg. Chem. Commun.* – 2009. – **12**, N 6. – P. 494.
41. *Бурлов А.С., Анцышкينا А.С., Садиков Г.Г. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 2012. – **82**, № 11. – С. 1856 [Burlov A.S., Antsyshkina A.S., Sadikov G.G. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – **82**, N 11. – P. 1846].
42. *Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – **405**. – P. 169.
43. *Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Бондаренко Г.И. и др.* // *Изв. АН., Сер. хим.* – 2000. – № 11. – С. 1891 [Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Bondarenko G.I. et al. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2000. – **49**, N 11. – P. 1863].
44. *Kahn O.* *Molecular magnetism.* – New York: VCH Publishers, 1993.
45. *Bleaney B., Bowers K.D.* // *Proc. R. Soc. London. A.* – 1952. – **214**, N 1119. – P. 451.