

УДК 541.49+544.183+539.26+544.163.3+546.742

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО Ni(II) НА ОСНОВЕ бис-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА

© 2024 г. М. В. Мелихов¹, Д. В. Корчагин^{2, *}, Ю. П. Туполова^{1, **}, Л. Д. Попов¹,
В. А. Четверикова¹, В. В. Ткачев², А. Н. Утенышев², Н. Н. Ефимов³,
И. Н. Щербаков¹, С. М. Алдошин²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: korden@icp.ac.ru

**e-mail: yptupolova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Синтезированы мооядерные комплексы никеля состава $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{ДМСО}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III) с искаженным октаэдрическим строением координационного узла, где L^1 и L^2 — тетраденатные лигандные системы, полученные на основе продуктов конденсации диацетила с 2-гидразиноквинолином и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином соответственно. Строение соединений установлено методами ИК-спектроскопии и РСА (CCDC № 2219793 (I), 2142035 (II), 2219794 (III)). Проведено квантово-химическое моделирование аксиального параметра магнитной анизотропии в нулевом поле (D) полученных соединений в рамках метода SA-CASSCF+NEVPT2. Показано, что комплексы характеризуются трехосной магнитной анизотропией, близкой к легкой плоскости намагничивания с положительным значением параметра D . Значение аксиального параметра магнитной анизотропии ($D_{\text{эксп.}} = 8.79 \text{ см}^{-1}$), полученное аппроксимацией данных магнитометрии комплекса $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, согласуется с расчетной величиной ($D_{\text{расч.}} = 11.5 \text{ см}^{-1}$).

Ключевые слова: бис-гетарилгидразоны, комплексы никеля(II), квантово-химическое моделирование, аксиальный параметр магнитной анизотропии, РСА

DOI: 10.31857/S0132344X24110014, **EDN:** LNLALO

Исследования в области мономолекулярного магнетизма являются одним из наиболее актуальных направлений современной координационной химии. Повышенный интерес к мономолекулярным магнитам (МММ) обусловлен перспективами их применения в устройствах сверхплотного хранения и обработки информации, в области спинтроники и квантовых вычислений [1–5]. Известно, что способность соединений проявлять свойства молекулярного магнита, т.е. сохранять намагниченность в пределах одной молекулы в течение длительного времени, зависит от наличия энергетического барьера между двумя противоположными ориентациями магнитного момента, величина которого, в первую очередь, определяется значением

аксиального параметра магнитной анизотропии (D) [6–9]. Поэтому изучение факторов, влияющих на знак и величину D , играет важную роль для направленного синтеза молекулярных магнитных материалов. К таким факторам относятся строение координационного полиэдра, природа лигандов и металла-комплексобразователя, кристаллическая упаковка комплекса и т.д. [10–14]. В качестве моделей для изучения влияния молекулярной структуры соединений на значение параметра D используются мооядерные комплексы $3d$ -металлов. Это обусловлено тем, что направленный выбор лигандной системы позволяет получать металлохелаты с определенной симметрией координационного полиэдра и силой поля лиганда, что, в свою

очередь, влияет на расщепление d -АО, спиновое состояние системы и, как следствие, величину аксиального параметра магнитной анизотропии. Известно много примеров мооядерных комплексов Co(II), Fe(II), которые характеризуются высокими значениями D и проявляют свойства моноионных магнитов (МИМ) [10–12].

Одним из перспективных классов полиденатных лигандных систем, используемых для получения координационных соединений, являются гидразоны и азометины дикарбонильных соединений [15, 16]. Ранее нами были получены комплексы гексакоординированного Co(II) на основе *бис*-гидразонов — продуктов конденсации диацетила с 2-гидразинохинолином и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином, демонстрирующие индуцированное полем поведение МИМ [17–19]. Направленный выбор этих *бис*-гидразонов в качестве лигандных систем был обусловлен их жестким, тетраденатным N_4 -донорным строением, которое способствовало искажению координационного узла в сторону тригонально-призматической симметрии. Именно близость строения координационного полиэдра к тригональной призме определяет в комплексах Co(II) наличие сильной магнитной анизотропии аксиального типа и свойства МИМ. В продолжение этих исследований нами были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы никеля(II) $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I), $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II) и $[NiL^2(NCS)_2] \cdot 0,5CH_3OH \cdot 1,5H_2O$ (III), где L^1 и L^2 — *бис*-хинолил- и *бис*-диметилпиримидилгидразон диацетила соответственно. С помощью методов квантово-химического моделирования были рассчитаны параметры расщепления в нулевом поле (компонент g - и D -тензора) полученных комплексов, а также проведено изучение их электронного и геометрического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Гидразинохинолин и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидин синтезировали в соответствии с ранее описанными методиками [20, 21]. *Бис*-хинолилгидразон диацетила (L^1) получали в соответствии с методикой [22], *бис*-диметилпиримидилгидразон диацетила (L^2) — в соответствии с методикой [19]. Все остальные реагенты и растворители приобретали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Инфракрасные спектры твердых образцов регистрировали с помощью спектрометра Varian Scimitar 1000 FT-IR в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Элементный анализ C, H, и N

выполняли на приборе PerkinElmer 240C. Анализ содержания никеля проводили гравиметрически после прокаливания образца комплекса при доступе воздуха до постоянной массы.

Синтез $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I), $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II). Горячий раствор $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.146 г, 0.4 ммоль) в метаноле (6 мл) приливали к кипящему раствору L^1 (0.15 г, 0.4 ммоль) в метаноле (7 мл), раствор окрашивался в коричневый цвет. Через 5 мин добавляли твердый KSCN (0.079 г, 0.8 ммоль), образовывался аморфный коричневый осадок. Реакционную смесь кипятили 3 ч с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали и промывали метанолом.

Темно-зеленые кристаллы $[NiL^1(NCS)_2] \cdot 2DMCO$ (I) образовались через несколько сут в результате перекристаллизации полученного осадка из DMCO. Выход: 0.19 г (68%). $T_{пл} > 260^\circ C$.

Найдено, %: C 47.9; H 4.7; N 16.1; Ni 8.2.

Для $C_{28}H_{32}N_8O_2S_4Ni$

вычислено, %: C 48.07; H 4.61; N 16.02 Ni 8.39;
O 4.57; S 18.33.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3132 ν (NH), 2096 ν (NCS^-), 1633 ν ($C=N$), 1618 ν ($C=N$), 1602 ν ($C=N$), 1579 ν , 1521 ν , 1483 ν , 1424 ν , 1384 ν , 1322 ν , 1312 ν , 1257 ν , 1241 ν , 1229 ν , 1178 ν , 1116 ν , 971 ν , 943 ν , 864 ν , 815 ν , 774 ν , 749 ν , 624 ν , 553 ν , 529 ν , 512 ν , 485 ν , 469 ν , 448 ν , 423 ν .

Темно-зеленые кристаллы $[NiL^1(NCS)_2] \cdot DMFA$ (II) образовались через несколько сут в результате перекристаллизации из DMFA. Выход: 0.16 г (64%). $T_{пл} > 260^\circ C$.

Найдено, %: C 52.7; H 4.3; N 20.6; Ni 9.3.

Для $C_{27}H_{27}N_9OS_2Ni$

вычислено, %: C 52.61; H 4.41; N 20.45; Ni 9.52;
O 2.60; S 10.40.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3191 (NH), 3139 ν (NH), 2093 ν (NCS^-), 2049 ν (NCS^-), 1664 ν ($C=N$), 1605 ν ($C=N$), 1569 ν ($C=N$), 1520 ν , 1477 ν , 1426 ν , 1388 ν , 1310 ν , 1239 ν , 1185 ν , 1146 ν , 1105 ν , 978 ν , 953 ν , 819 ν , 775 ν , 750 ν , 668 ν , 634 ν , 578 ν , 515 ν , 475 ν , 444 ν .

Синтез $[NiL^2(NCS)_2] \cdot 0,5CH_3OH \cdot 1,5H_2O$ (III). Горячий раствор $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.17 г, 0.46 ммоль) в метаноле (3 мл) приливали к кипящему раствору L^2 (0.15 г, 0.46 ммоль) в метаноле (5 мл), раствор окрашивался в коричневый цвет. Через 5 мин добавляли твердый KSCN (0.09 г, 0.92 ммоль) — образовался зеленый

кристаллический осадок. Реакционную смесь кипятили 3 ч с обратным холодильником. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ДМСО—метанол. Через 3 сут в растворе образовались зеленые кристаллы комплекса III. Выход 0.15 г (61%). $T_{пл} > 260\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 40.3; Н 5.0; N 25.9; Ni 10.8.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}$

вычислено, %: С 40.82; Н 5.00; N 25.73; Ni 10.78;
О 5.88; S 11.78.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3563, 3382 cm^{-1} (ОН, растворитель), 3159 cm^{-1} (NH), 2104, 2062 cm^{-1} (NCS^-), 1631 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1602 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1555 (c , 1433 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} , 1187 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 847 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 692 cm^{-1} , 627 cm^{-1} , 538 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 486 cm^{-1} .

Магнитные данные получали с помощью системы измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9 (Quantum Design). Температурную зависимость магнитной восприимчивости соединения III измеряли на поликристаллическом образце в диапазоне температур 2–300 К в приложенном магнитном поле 0.5 Тл. Диамагнитную поправку рассчитывали по схеме Паскаля. Полевую зависимость намагниченности образца измеряли при $T = 1.8$ и 5 К.

РСА монокристаллических образцов I–III проведен на автоматическом дифрактометре XCalibur фирмы Agilent с координатным CCD детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарных ячеек выполнены с использованием специализированного программного пакета CrysAlis PRO [23]. Рентгенодифракционные данные получены при температуре образцов 100.0(1) К с использованием MoK_{α} -излучения ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Структуры решены прямыми методами. Полноматричное уточнение позиций и тепловых параметров неводородных атомов выполнено изотропно, а затем анизотропно по МНК. Все вычисления проведены по комплексу программ SHELXTL [24]. В структуре I молекула ДМСО разупорядочена по двум позициям. В кристаллах соединения III в дополнение к координационному соединению $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2]$ содержатся две молекулы кристаллизационной воды, содержащей атомы кислорода O(1) и O(2w), одна из которых (с атомом O(2w)) статистически равномерно замещена молекулой метанола, и для нее атомы водорода не определены. Основные кристаллографические характеристики соединений I–III представлены в табл. 1.

Полная информация по исследованным структурам I–III, в том числе значения расстояний и углов в молекулах, депонирована в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2219793 (I), 2142035 (II), 2219794 (III)); www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Расчет электронной структуры комплексов проводили в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля в приближении полного активного пространства, усредненного по состояниям (SA-CASSCF) [25–27], с последующим уточнением в рамках N-электронной валентной теории возмущений второго порядка (NEVPT2) [28–31]. Скалярные релятивистские эффекты учитывались в приближении Дугласа–Кролла–Гесса [32]. Для всех атомов использовали сегментированный полноэлектронный релятивистски сжатый вариант [33] трехэкспонентного базисного набора Альрихса, расширенного поляризационными функциями, типа def2-TZVP [33–36]. Для сокращения времени расчета использовалось разложение электронной плотности во вспомогательном базисе [37]. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в рамках квазивыврожденной теории возмущений (QDPT) [8]. Все расчеты проведены с помощью программы ORCA v. 4.1.1 [38].

В активное пространство CAS(8,5) включали пять молекулярных орбиталей (МО) с преимущественным вкладом $3d$ -АО атома никеля и восемь электронов, соответствующих электронной конфигурации d^8 . В разложение волновой функции включались все возможные мультиплетные состояния.

Координаты ядер неводородных атомов брали из результатов РСА, положение атомов водорода предварительно оптимизировалось с использованием функционала BP86 и базисного набора def2-TZVP.

Расщепление d -орбиталей анализировали с помощью неэмпирической теории поля лигандов (AFLT) [39, 40], реализованной в программе ORCA. D - и g -тензоры рассчитывали в рамках приближения эффективного гамильтониана.

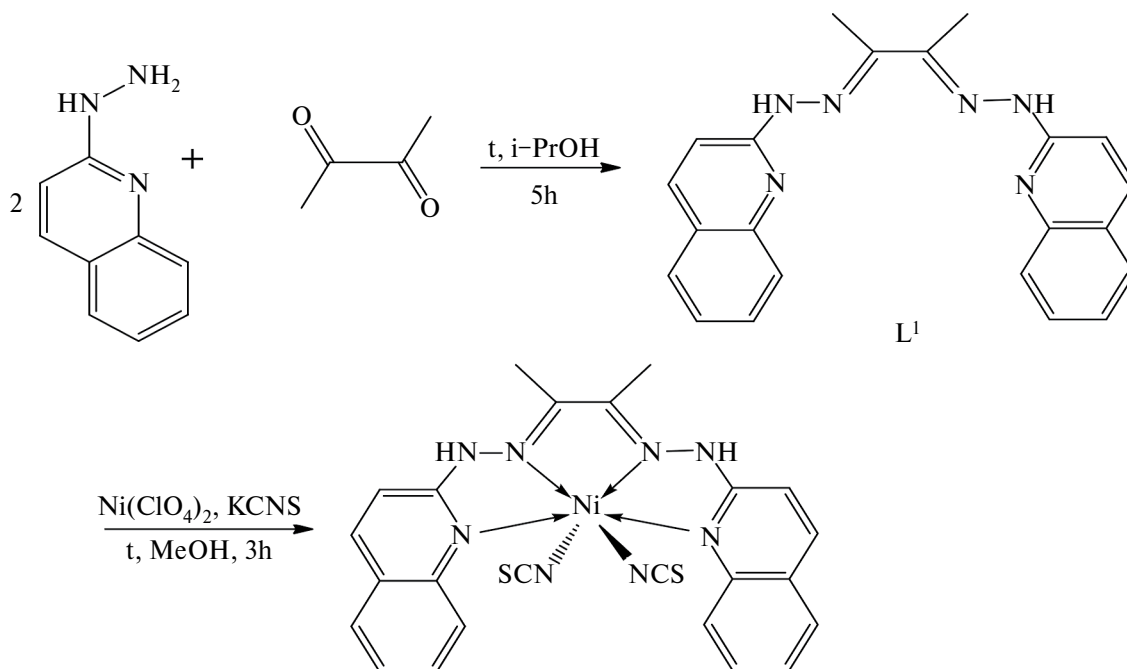
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бис-гетарилгидразоны L^1 , L^2 и комплексы Ni(II) на их основе $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{ДМСО}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (III) были синтезированы в соответствии со схемами 1, 2.

Состав и строение комплексов I–III были установлены с помощью методов элементного

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{24}H_{20}N_8S_2Ni \cdot 2(C_2H_6OS)$	$C_{24}H_{20}N_8S_2Ni \cdot C_3H_7NO$	$C_{18}H_{22}N_{10}S_2Ni \cdot 0,5(CH_4O) \cdot 1,5(H_2O)$
T , К	100	100	100
Кристаллографическая система,	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a , Å	14.5773(9)	9.7429(5)	11.5401(10)
b , Å	13.9580(6)	10.5293(5)	15.7363(11)
c , Å	17.1312(9)	14.0584(7)	13.7381(10)
α , град	90	96.241(4)	90
β , град	113.833(6)	103.499(4)	100.391(9)
γ , град	90	98.247(4)	90
V , Å ³	3188.5(3)	1372.62(12)	2453.903
Z	4	2	4
ρ (выч.), г см ⁻³	1.457	1.491	1.465
μ , мм ⁻¹	0.911	0.899	0.998
$F(000)$	1456	640	1124
Диапазон θ , град	2.8, 26.3	2.9, 29.1	3.0, 29.1
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 18$; $-15 \leq k \leq 17$; $-21 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13$; $-14 \leq k \leq 14$; $-17 \leq l \leq 19$	$-15 \leq h \leq 15$; $-21 \leq k \leq 10$; $-18 \leq l \leq 10$
Число отражений измеренных/независимых	7093, 3252	12694, 7328	12690, 6562
Полнота до $\theta = \max$	0.998	0.995	0.999
Число параметров	236	361	324
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0347, 0.0769	0.0361, 0.0765	0.0520, 0.1106
R_1 , wR_2 (все данные)	0.0422, 0.0804	0.0486, 0.0826	0.0815, 0.1205
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е/Å ³	-0.33/0.41	-0.38/0.36	-0.90/0.67



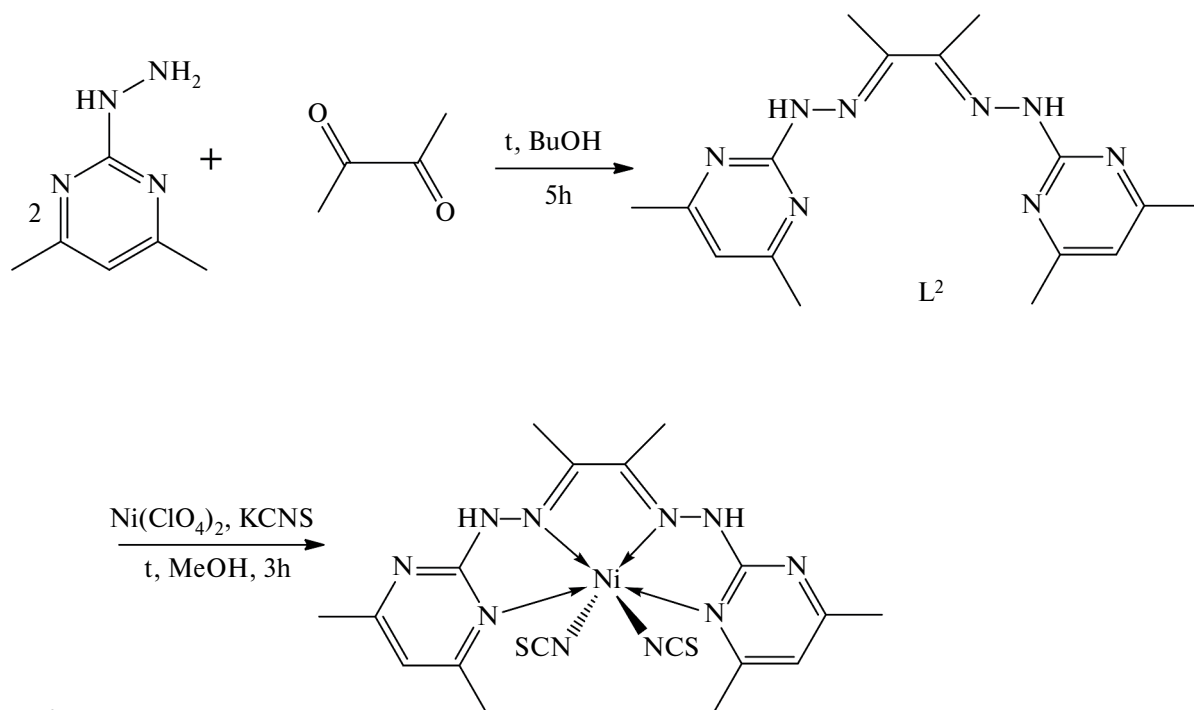


Схема 2.

анализа, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

В ИК-спектрах комплексов в области $3191\text{--}3132\text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям NH-групп. Полосы поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{N}$ претерпевают смещение на $15\text{--}40\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром лиганда и наблюдаются в виде полос сильной и средней интенсивности в области $1634\text{--}1569\text{ см}^{-1}$. Полученные данные указывают на то, что бис-гидразоны L^1 , L^2 в комплексах I–III ведут себя как тетрадентатные лигандные системы в нейтральной форме, координируясь к иону никеля атомами азота азометиновых и гетероциклических фрагментов. Наличие NCS^- -анионов в составе комплексов подтверждается высокоинтенсивной полосой поглощения в области $2104\text{--}2049\text{ см}^{-1}$.

Кристаллическая структура комплексов I–III была установлена методом РСА.

На рис. 1–3 представлена молекулярная структура координационных соединений I–III соответственно. В табл. 2 приведены значения избранных геометрических параметров координационной сферы соединений.

Во всех соединениях ион никеля находится полностью в азотном донорном окружении. Координационный полиэдр иона никеля в комплексах I–III состоит из четырех атомов азота тетрадентатного лиганда, расположенных

в псевдоэкваториальной плоскости, и двух атомов азота анионов NCS^- , занимающих аксиальные положения.

Наиболее короткие координационные связи иона Ni образуются с аксиальными лигандами NCS^- . Длины связей $\text{Ni}\text{--}\text{N}$ в псевдоэкваториальной плоскости значительно различаются, расстояния металл — атом азота гетероциклического фрагмента ($\text{Ni}\text{--}\text{N}_{\text{гет}}$) на $\sim 0.2\text{ \AA}$ больше, чем металл — атом азота диацетильного фрагмента ($\text{Ni}\text{--}\text{N}_{\text{диац}}$), что обусловлено особенностями строения органического лиганда.

Так как при координации иона Ni образуются три конденсированных пятизвенных хелатных цикла с внутрициклическими углами при ионе никеля $\text{N}(1\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(3\text{A})$ $75.21(6)^\circ$, $\text{N}(1\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(1)$ $75.52(6)^\circ$ в I, $\text{N}(1)\text{NiN}(3)$ $74.65(5)^\circ$, $\text{N}(1)\text{NiN}(4)$ $75.16(6)^\circ$, $\text{N}(4)\text{NiN}(6)$ $74.80(5)^\circ$ в II и $\text{N}(5)\text{Ni}(1)\text{N}(3)$ $74.08(8)^\circ$, $\text{N}(5)\text{Ni}(1)\text{N}(6)$ $75.68(8)^\circ$, $\text{N}(6)\text{Ni}(1)\text{N}(4)$ $= 72.77(8)^\circ$ в III, внешнециклический угол в экваториальной плоскости оказывается значительным по величине: $\text{N}(3\text{A})\text{Ni}(1)\text{N}(3)$ $134.23(7)^\circ$ в I, $\text{N}(3)\text{NiN}(6)$ $135.62(5)^\circ$ в II и $\text{N}(3)\text{Ni}(1)\text{N}(4)$ $137.44(7)^\circ$ в III. В результате наблюдается отклонение угла между атомами азота аксиально координированных NCS^- -анионов ($\text{N}_{\text{NCS1}}\text{NiN}_{\text{NCS2}}$) от 180° : $\text{N}(4)\text{Ni}(1)\text{N}(4\text{A})$ $169.91(8)^\circ$ в I, $\text{N}(7)\text{Ni}(8)\text{N}$ $166.09(6)^\circ$ в II, $\text{N}(1)\text{Ni}(1)\text{N}(2)$ $163.59(9)^\circ$ в III. Положение донорных атомов азота в псевдоэкваториальной плоскости

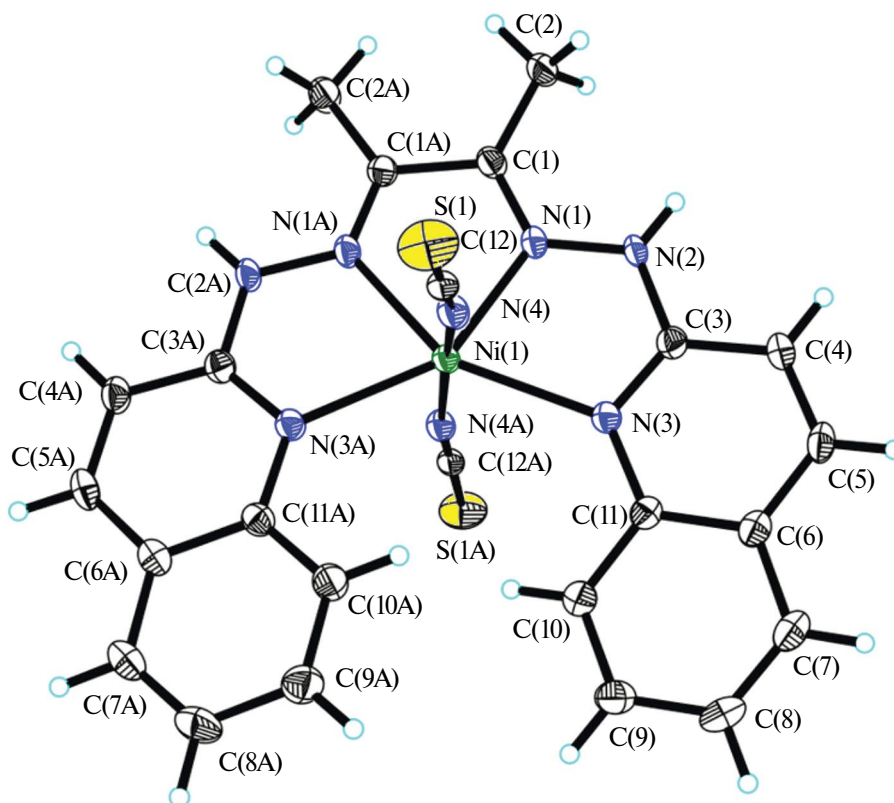


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I (без молекулы ДМСО).

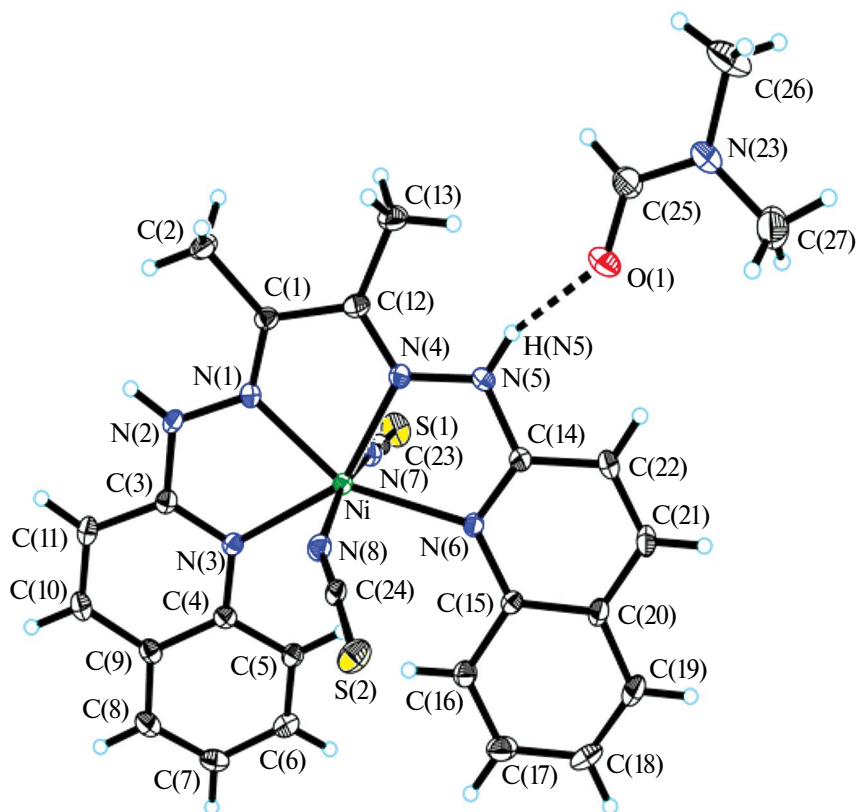


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса II.

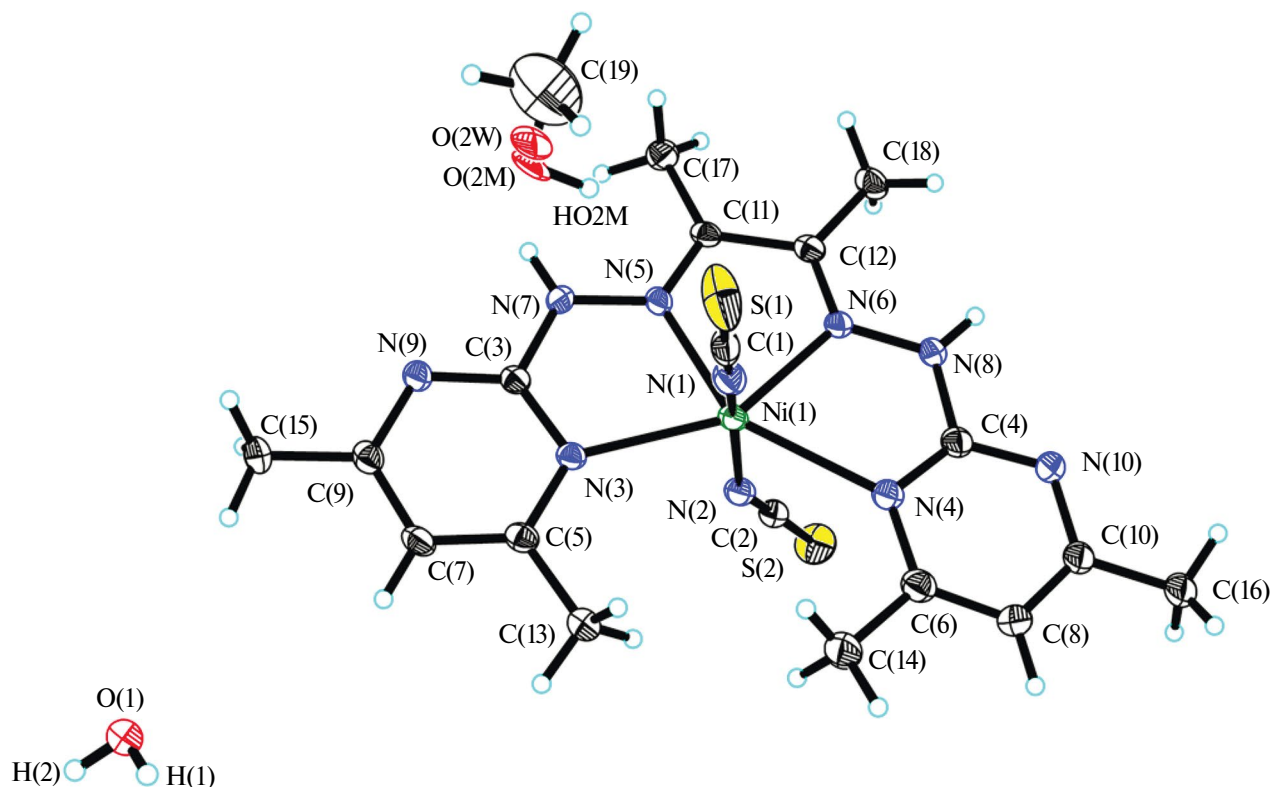


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III.

Таблица 2. Избранные геометрические параметры координационной сферы иона никеля в комплексах I–III

Связь	I	II	III
	<i>d</i> , Å		
Ni–N _{NCS1}	2.021(2)	2.0155(15)	1.991(2)
Ni–N _{NCS2}	2.021(2)	2.0338(15)	2.012(2)
Ni–N _{гет}	2.2381(16)	2.2500(14)	2.271(2)
Ni–N _{гет}	2.2381(16)	2.2454(14)	2.2454(14)
Ni–N _{диац}	2.0374(17)	2.0498(14)	2.039(2)
Ni–N _{диац}	2.0374(17)	2.0494(14)	2.071(2)
Угол	ω, град		
N _{NCS1} NiN _{NCS2}	169.91(8)	166.09(6)	163.59(9)
Внутрициклические хелатные углы при ионе Ni	75.21(6)	74.65(5)	74.08(8)
N(1A)Ni(1) N(1)	75.52(6)	75.16(6)	75.68(8)
	75.21(6)	74.80(5)	72.77(8)
Внешнециклический угол при ионе Ni	134.23(7)	135.62(5)	137.44(7)

характеризуется значительным трапециевидным искажением.

Анализ координационного окружения с помощью непрерывной меры симметричности (continuous symmetry measure), рассчитанной по программе SHAPE2.1 [41] в комплексах I–III, показал, что гексакоординированное окружение центрального иона Ni²⁺ в значительной степени

искажено в сравнении как с идеальным октаэдрическим, так и с тригонально-призматическим строением (при идеальном строении полиэдра значение соответствующего индикатора должно быть равно нулю). Геометрические параметры отклонения для различных вероятных координационных геометрий шестикоординированного иона никеля Ni (OC-6* — октаэдр (Oh),

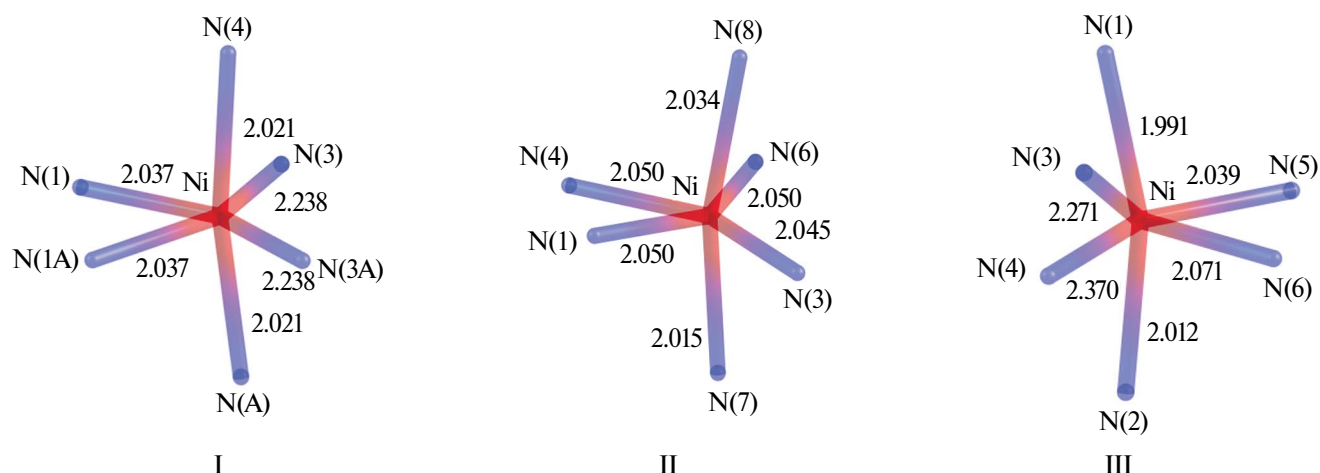


Рис. 4. Полиэдры соединений I–III.

TPR-6** — тригональная призма (D_{3h})) представлены ниже:

I		II		III	
OC-6*	TPR-6**	OC-6	TPR-6	OC-6	TPR-6
5.514	7.743	6.172	7.291	7.158	7.354

На рис. 4 показано детальное строение координационного полиэдра иона $Ni(II)$ в I–III, где отчетливо видно сильное отклонение угла $N(4)NiN(4A)$ в I, $N(7)NiN(8)$ в II, $N(1)NiN(2)$ в III от линейного и отличие геометрии экваториальной плоскости $N(1)N(3)N(1A)N(3A)$ в I, $N(1)N(3)N(4)N(6)$ в II, $N(3)N(4)N(5)N(6)$ в III от идеального квадрата.

Упаковка молекул в кристаллической решетке соединений I–III слоистая, как показано на рис. 5–7 соответственно.

Ближайшее расстояние между атомами никеля: 8.575(3) Å в I (самое большое среди I–III),

6.603(3) Å в II, 7.873(3) Å в III. В кристаллической структуре I атом кислорода сольватной молекулы ДМСО образует слабый контакт с атомом водорода при атоме азота $N(2)$ с параметрами: $O(1A) \cdots N(2)$ 2.731, $O(1A) \cdots H(N2)$ 1.94(2) Å, $O(1A)H(N2)N(2)$ 153.4(7)°, $O(1B) \cdots N(2)$ 2.700(3), $O(1B) \cdots H(N2)$ 1.86(1) Å, $O(1B)H(N2)N(2)$ 165.3(6)°.

В кристаллической структуре II молекула сольвата N,N -диметилформамида участвует в образовании межмолекулярной водородной связи типа $N-H \cdots O$ (рис. 6) с параметрами: $O(1) \cdots N(5)$ 2.739(4), $O(1) \cdots H(N5)$ 1.92(2) Å, $O(1)H(N5)N(5)$ 158.2(6)°.

В структуре III оба атома водорода молекулы кристаллизационной воды ($H(1)H(2)O(1)$) участвуют в образовании двух межмолекулярных водородных связей (МВС) типа $O-H \cdots N$ с параметрами: $H(1) \cdots N(9)$ 2.15(1), $O(1) \cdots N(9)$

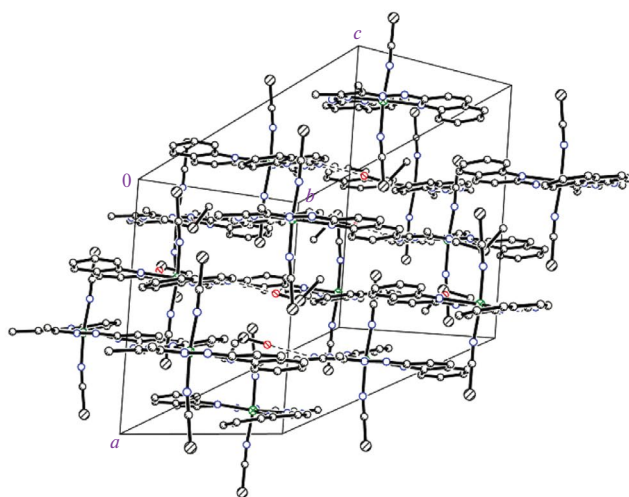


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I (без атомов водорода).

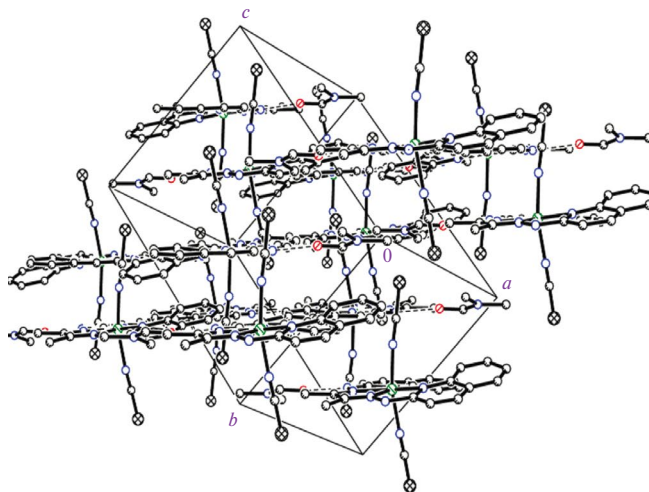


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II (без атомов водорода).

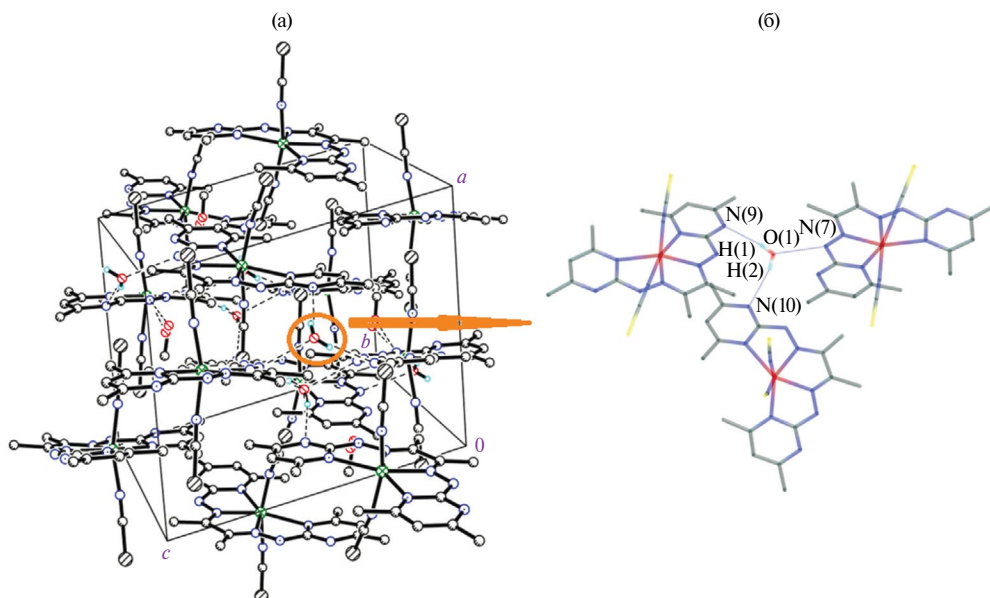


Рис. 7. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса III, пунктирными линиями обозначены межмолекулярные водородные связи, образованные кристаллизационной молекулой воды (а); межмолекулярные водородные связи между молекулой воды и молекулами комплекса III (б).

2.944(3) Å, O(1) H(1) N(9) 172.2(5)° {1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z} и H(2)...N(10) 2.22(2), O(1)...N(10) 2.922(3) Å, O(1) H(2) N(10) 162.1(6)° {x, 1 + y, z} и одной МВС типа N(7) H...O(1) N(7) {-1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z}, равной 2.759(3) Å (рис. 7).

При комнатной температуре величина произведения молярной магнитной восприимчивости на температуру ($\chi_M T$) составляет около 1.21 см³ К моль⁻¹ (рис. 8), что несколько больше чисто спинового значения (~1.00 см³ К моль⁻¹) для $S = 1$ и $g = 2$. При

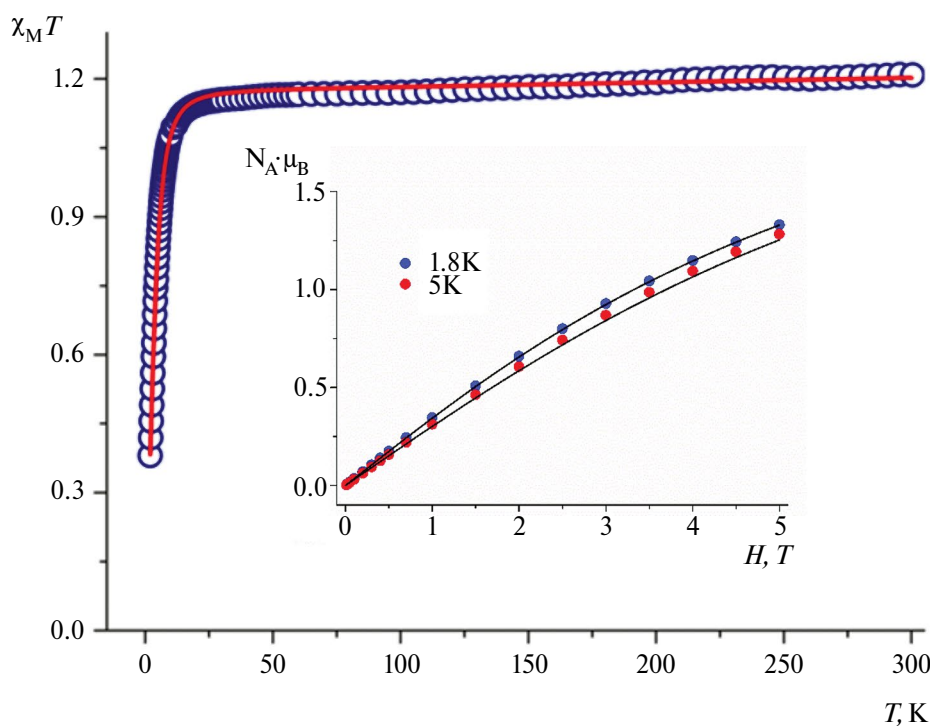


Рис. 8. Температурная зависимость $\chi_M T$ для III измеренная при $H = 0.1$ Т (полые круги). Вставка: намагниченность от поля для I измеренная при $T = 1.8$ и 5 К. Теоретические кривые (сплошные линии) рассчитаны с параметрами: $E = 0.08$ см⁻¹, $g_x = g_y = 2.20$, $g_z = 2.09$, $\chi_{\text{ТПП}} = 10 \times 10^{-4}$ см³ К моль⁻¹.

охлаждении до 20 К $\chi_M T$ резко уменьшается и при 2 К достигает $\approx 0.38 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$. Это низкотемпературное уменьшение величины $\chi_M T$ можно объяснить наличием магнитной анизотропии, связанной с расщеплением в нулевом поле.

Для описания магнитных свойств комплекса III при постоянном магнитном поле использовался следующий анизотропный спин-Гамильтониан (1):

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2 \right] + m_B \left(B_X g_X \hat{S}_X + B_Y g_Y \hat{S}_Y + B_Z g_Z \hat{S}_Z \right), \quad (1)$$

где $S = 1$ спин иона Ni^{2+} , D и E — аксиальный и ромбический параметры расщепления в нулевом поле, g_α ($\alpha = X, Y, Z$) — компоненты g -тензора. Набор оптимальных параметров выглядит следующим образом: $|D| = 8.79 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.08 \text{ см}^{-1}$, $g_Z = 2.09$, $g_X = g_Y = 2.20$, $\chi_{\text{НП}} = 10 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$.

Необходимо отметить, что было получено абсолютное значение аксиального параметра расщепления в нулевом поле. Намагниченность как функция магнитного поля, измеренная при $T = 1.8$ и 5 К, показана на вставке к рис. 8.

Результаты магнетохимического исследования показали, что для комплекса III не обнаружена медленная релаксация намагниченности ни в приложенном, ни в нулевом поле.

С целью определения аксиального параметра расщепления в нулевом поле соединений I–III в рамках многодетерминантной волновой функции CASSCF+NEVPT2 в приближении квазивырожденной теории возмущений (QDPT) был проведен расчет компонент g - и D -тензоров, результаты приведены в табл. 3.

Для соединения III следует отметить хорошую сходимость между теоретическим значением параметра $D_{\text{расч.}}$ и величиной $D_{\text{эксп.}}$, полученной аппроксимацией результатов магнитных измерений. Расчет свидетельствует о реализации

для всех соединений трехосной магнитной анизотропии, близкой к легкой плоскости намагничивания ($g_X \approx g_Y > g_Z$) с положительным значением параметра $D > 0$.

Известно [10, 42, 43], что знак и величина D_{kl} ($k, l = x, y, z$) компоненты тензора магнитной анизотропии определяются суммой вкладов от одноэлектронных возбуждений с сохранением спиновой мультиплетности следующим образом (вклады возбуждений с изменением спиновой мультиплетности определяются дополнительными членами):

$$D_{kl} = -\frac{\zeta_{\text{эфф}}^2}{4S^2} \sum_{i,p} \frac{\langle \psi_i | \hat{l}_k | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \hat{l}_l | \psi_i \rangle}{\epsilon_p - \epsilon_i}, \quad (2)$$

где S — полный спин основного состояния; $\zeta_{\text{эфф}}^2$ — эффективная константа спин-орбитального взаимодействия иона металла; $\{\psi\}$ — множество молекулярных орбиталей с энергией $\{\epsilon\}$, а индексы i, p соответствуют дважды и однократно заполненным МО в основном состоянии соответственно. Оператор $\hat{l}_k$ — k -я компонента оператора орбитального углового момента ($k, l = x, y, z$).

Для компоненты D_{zz} величина вклада обратно пропорциональна энергии перехода (наибольший по модулю вклад обеспечивают переходы между орбиталями с наименьшей разницей энергий), а знак зависит от природы орбиталей, определяющих переход: если обе орбитали характеризуются одинаковым по модулю значением квантового числа проекции орбитального момента m_l (это пары d_{xz}, d_{yz} с $m_l = \pm 1$ и $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ с $m_l = \pm 2$), то вклад отрицателен, а если разными, то знак вклада положителен.

Общая схема расщепления орбиталей d -подуровня иона Ni^{2+} , рассчитанная в рамках приближения неэмпирической теории поля лигандов (НТПЛ), одинакова для соединений I–III (на рис. 9 схема расщепления приведена на примере комплекса III) и соответствует аксиально

Таблица 3. Рассчитанные (NEVPT2) (для I–III) и экспериментальные (для III) значения компонентов g - и D -тензора

Параметр	I	II	III	
	NEVPT2	NEVPT2	Эксп.	NEVPT2
$D, \text{см}^{-1}$	+9.87	+11.6	+8.79	+11.5
$E, \text{см}^{-1}$	1.38	1.42	0.08	1.68
g_X	2.275	2.293	2.20	2.306
g_Y	2.243	2.259	2.20	2.272
g_Z	2.188	2.195	2.09	2.206

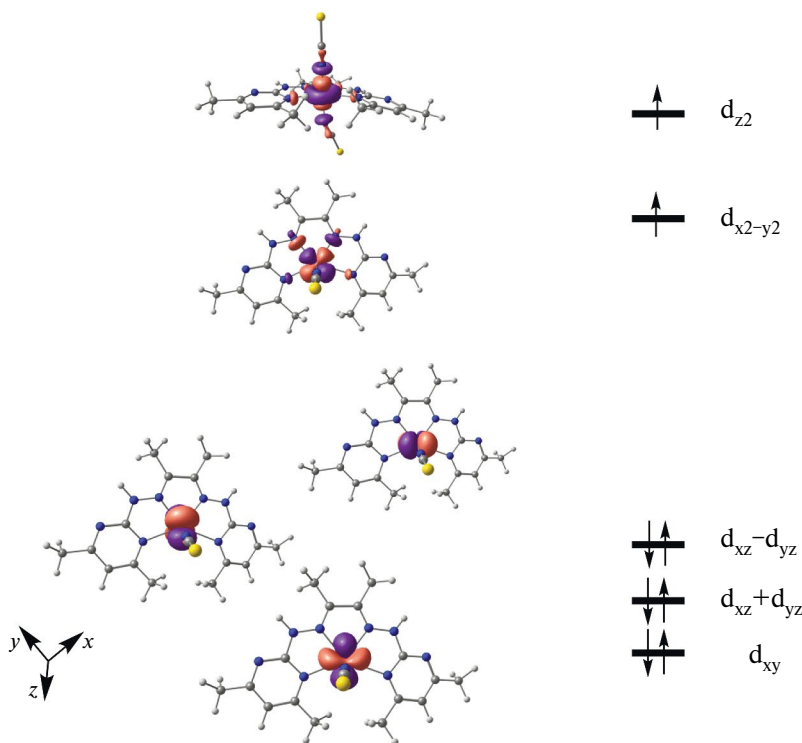


Рис. 9. Расщепление d -АО иона никеля в комплексе III (рассчитано в соответствии с НТПЛ. Оси координат ориентированы следующим образом: ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы, оси x и y направлены на атомы азота).

сжатому искаженному октаэдру, что совпадает с данными рентгеноструктурного исследования, в соответствии с которым расстояния Ni—NCS являются самыми короткими.

В табл. 4 приведены вычисленные относительные энергии соответствующих орбиталей для соединений I—III.

Нижней по энергии является d_{xy} -орбиталь, максимумы которой направлены в пространство между донорными атомами азота. Выше по энергии лежат две комбинации d -АО: $d_{xz} + d_{yz}$ и $d_{xz} - d_{yz}$. Наиболее дестабилизирована орбиталь d_{z2} , что обусловлено ее значительным антисвязывающим взаимодействием с групповыми σ -орбиталями аксиально координированных анионов NCS^- . Орбиталь d_{x2-y2} дестабилизирована в значительно меньшей

степени, благодаря трапециевидному расположению донорных атомов азота в экваториальной плоскости, что приводит к увеличению расстояния Ni—N гетероциклического фрагмента и, следовательно, к снижению силы поля лиганда.

Очевидно, что возбуждения с наименьшей энергией будут соответствовать переходу электронов с нижних двукратно заполненных орбиталей на нижнюю из однократно заполненных (d_{x2-y2}). При этом два перехода ($d_{xz} + d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$ и $d_{xz} - d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$) будут обеспечивать положительный, а один — ($d_{xy} \rightarrow d_{x2-y2}$) — отрицательный по знаку вклад. При приблизительно одинаковых энергиях перехода (и, соответственно, величины вклада) суммарное значение должно быть положительным.

Таблица 4. Расщепление d -АО (см^{-1}), рассчитанное в рамках НТПЛ, для соединений I—III (NEVPT2)

Состояние	I	II	III
d_{xy}	0.0	0.0	0.0
$d_{xz} + d_{yz}$	463	356	693
$d_{xz} - d_{yz}$	1409	1341	1371
d_{x2-y2}	6184	6856	6460
d_{z2}	9769	10636	10407

Таблица 5. Наибольшие (по модулю) индивидуальные вклады (см^{-1}) электронных возбужденных состояний в величину параметра D (NEVPT2)

Мультиплетность возбужденного состояния	Номер возбужденного состояния	I	II	III
3	1	25.02	26.54	27.50
3	2	21.79	23.02	19.81
3	3	–34.46	–35.66	–33.27
1	1	–7.77	–7.90	–7.89
1	2	–6.68	–6.74	–6.59
1	3	13.01	13.27	13.37

Проведенный анализ полностью подтверждается результатами расчета индивидуальных вкладов возбуждений в величину параметра D , наибольшие (по модулю) из которых приведены в табл. 5.

Два первых триплетных возбуждения обеспечивают положительные вклады, а третье — отрицательный, что в сумме дает положительное значение D . Также можно отметить, что вклады от переходов в возбужденные синглетные состояния существенно меньше по модулю и примерно компенсируют друг друга, не оказывая влияния на знак и величину параметра D .

Таким образом, получены координационные соединения Ni(II) с тетрадентатными лигандами на основе продуктов конденсации диацетила с 2-гидразиноквинолином (L^1) и 2-гидразиноквино-4,6-диметилпиримидином (L^2). Молекулярная и кристаллическая структура соединений состава $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMCO}$ (I), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMFA}$ (II) и $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) установлены методом РСА в сочетании с ИК-спектроскопией. Показано, что комплексы характеризуются трехосной магнитной анизотропией, близкой к легкой плоскости намагничивания с положительным значением аксиального параметра магнитной анизотропии D , и на примере соединения III установлено, что подобные комплексы не демонстрируют медленную магнитную релаксацию намагниченности.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

В части рентгеноструктурного анализа соединений I–III исследование выполнено в ФИЦ ПХФ и МХ РАН за счет средств государственного задания (№ 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troiani F., Affronte M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3119.
2. Stamp P.C., Gaita-Arino A. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
3. Timco G.A., Faust T.B., Tuna F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3067.
4. Sanvito S. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
5. Новиков В.В., Хелюбина Ю.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90 № 10. С. 1330.
6. Neese F., Pantazis D.A. // Faraday Discuss. 2011. V. 148. P. 229.
7. Boca R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 757.
8. Ganyushin D., Neese F. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 2. P. 024103.
9. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 16. P. 4078.
10. Sarkar A., Dey S., Rajaraman G. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 62. P. 14036.
11. Craig G.A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. № 44. P. 2135.
12. Bar A.K., Pichon C., Sutter J.-P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 346.
13. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Shcherbakov I.N. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10484.
14. Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 11. P. 153.
15. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербakov И.Н. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 7. С. 697.
16. Nikolaevskaya E.N., Druzhkov N.O., Syroeshkin M.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 417. P. 213353.
17. Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
18. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Korchagin D.V. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10884.
19. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. 6960.
20. Дзюмко В.М., Красавин И.А., Мирошкина Н.И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 50.
21. Kosolapoff G.M., Roy C.H. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 1895.

22. Туполова Ю.П., Корчагин Д.В., Лебедев В.Е. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48 № 6. С. 362 (Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Lebedev V.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 362).
https://doi.org/10.31857/S0132344X22060068
23. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis
24. SHELXTL. Version 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2000.
25. Roos B.O., Taylor P.R., Sigbahn P.E.M. // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
26. Per S., Anders H., Björn R., Bernard L. // Phys. Scripta. 1980. V. 21. № 3–4. P. 323.
27. Siegbahn P.E.M., Almlöf J., Heiberg A. et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 4. P. 2384–2396.
28. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 23. P. 10252.
29. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. № 3. P. 297.
30. Angeli C., Cimiraglia R. // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 107. № 5. P. 313.
31. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 20. P. 9138.
32. Hess B.A. // Phys. Rev. A. 1986. № 33. № 6. P. 3742.
33. Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
34. Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
35. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
36. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
37. Neese F. // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
38. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. Art. e1327.
39. Atanasov M., Ganyushin D., Sivalingam K. et al. // Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II / Eds. Mingos D.M.P., Day P., Dahl J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 149.
40. Singh S.K., Eng J., Atanasov M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 2.
41. Alvarez S., Alemany P., Casanova D., J., et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
42. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 18. P. 7010.
43. Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 379.

Complexes of Hexacoordinated Ni(II) Based on Diacetyl bis-hetarylhydrazones: Structures and Magnetic Properties

M. V. Melikhov^a, D. V. Korchagin^{b,*}, Yu. P. Tupolova^{a,}, L. D. Popov^a, V. A. Chetverikova^a,
V. V. Tkachev^b, A. N. Utenyshev^b, N. N. Efimov^c, I. N. Shcherbakov^a, and S. M. Aldoshin^b**

^a*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia*

^b*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, Russia*

^c*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: korden@icp.ac.ru

**e-mail: yptupolova@sfnu.ru

Mononuclear nickel complexes $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ (**I**), $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMF}$ (**II**), and $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**III**) with the distorted octahedral coordination node, where L^1 and L^2 are the tetradentate ligand systems derived from the products of the condensation of diacetyl with 2-hydrazinoquinoline and 2-hydrazino-4,6-dimethylpyrimidine, respectively, are synthesized. The structures of the compounds are determined by IR spectroscopy and XRD (CIF files CCDC nos. 2219793 (**I**), 2142035 (**II**), and 2219794 (**III**)). The quantum chemical modeling of the axial parameter of magnetic anisotropy in the zero field (D) is performed for the synthesized compounds in the framework of the SA-CASSCF+NEVPT2 method. The complexes are shown to be characterized by three-axis magnetic anisotropy close to the light magnetization plane with positive D . The axial parameter of magnetic anisotropy ($D_{\text{exp}} = 8.79 \text{ cm}^{-1}$) determined by the approximation of the magnetometry data on complex $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ is consistent with the calculated value ($D_{\text{calc}} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$).

Keywords: bis-hetarylhydrazones, nickel(II) complexes, quantum chemical modeling, axial parameter of magnetic anisotropy, XRD

REFERENCES

1. Troiani F., Affronte M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3119.
2. Stamp P.C., Gaita-Arino A. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
3. Timco G.A., Faust T.B., Tuna F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3067.
4. Sanvito S. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 6. P. 3336.
5. Novikov V.V., Nelyubina Yu.V. // Russ. Chem. Rev. 2021. vol. 90. no. 10. p. 1330.
6. Neese F., Pantazis D.A. // Faraday Discuss. 2011. V. 148. P. 229.
7. Boca R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 757.
8. Ganyushin D., Neese F. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 2. P. 024103.
9. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 16. P. 4078.
10. Sarkar A., Dey S., Rajaraman G. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 62. P. 14036.
11. Craig G. A., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. № 44. P. 2135.
12. Bar A.K., Pichon C., Sutter J.-P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 308. P. 346.
13. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Shcherbakov I.N. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10484.
14. Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 11. P. 153.
15. Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbako I.N. et al. // Russ. Chem. Rev. 2009. vol. 78. no. 7. p. 643.
16. Nikolaevskaya E.N., Druzhkov N.O., Syroeshkin M.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 417. P. 213353.
17. Tupolova Yu.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957.
18. Tupolova Y.P., Lebedev V.E., Korchagin D.V. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 22. P. 10884.
19. Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. 6960.
20. Дзиомко В.М., Красавин И.А., Мирошкина Н.И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 50.
21. Kosolapoff G.M., Roy C.H. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. P. 1895.
22. Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Lebedev V.E. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 362.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22060068>
23. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
<https://www.rigaku.com/en/products/smc/crystalis>
24. SHELXTL. Version 6.14. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2000.
25. Roos B.O., Taylor P.R., Sigbahn P.E.M. // Chem. Phys. 1980. V. 48. № 2. P. 157.
26. Per S., Anders H., Björn R., Bernard L. // Phys. Scripta. 1980. V. 21. № 3–4. P. 323.
27. Siegbahn P.E.M., Almlöf J., Heiberg A. et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 4. P. 2384–2396.
28. Angeli C., Cimiraglia R., Evangelisti S. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 23. P. 10252.
29. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. № 3. P. 297.
30. Angeli C., Cimiraglia R. // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 107. № 5. P. 313.
31. Angeli C., Cimiraglia R., Malrieu J.-P. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 20. P. 9138.
32. Hess B.A. // Phys. Rev. A. 1986. № 33. № 6. P. 3742.
33. Pantazis D.A., Chen X.Y., Landis C.R. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 908.
34. Schafer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5829.
35. Schafer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2571.
36. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
37. Neese F. // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. № 14. P. 1740.
38. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. Art. e1327.
39. Atanasov M., Ganyushin D., Sivalingam K. et al. // Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II / Eds. Mingos D.M.P., Day P., Dahl J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. P. 149.
40. Singh S.K., Eng J., Atanasov M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 2.
41. Alvarez S., Alemany P., Casanova D. J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
42. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 18. P. 7010.
43. Gómez-Coca S., Aravena D., Morales R. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 379.