

Авторы поздравляют
члена-корреспондента РАН В.П. Федина
с 70-летием

УДК 541.49+548.736

СОЕДИНЕНИЯ *s*-МЕТАЛЛОВ СО СПИН-МЕЧЕННЫМ НИТРОФЕНОЛОМ

© 2024 г. О. В. Кузнецова^{1, *}, Г. В. Романенко¹, П. А. Чернавин¹,
Г. А. Летягин¹, А. С. Богомяков¹

¹Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024 г.

После доработки 08.04.2024 г.

Принята для публикации 08.04.24 г.

Синтезирована и выделена в виде кристаллов серия парамагнитных солей *s*-элементов (Li, Na, K, Rb, Cs) с депротонированным нитроксильным радикалом 2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидом (L). Рентгеноструктурное исследование показало, что данные соединения представляют собой полимеры различной размерности (CCDC № 2342497–2342506). По данным квантово-химических расчетов и магнитных измерений установлено, что в парамагнитных солях реализуются преимущественно слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия, энергия которых уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла.

Ключевые слова: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, нитронилнитроксильные радикалы, полимеры, рентгеноструктурный анализ, магнитные свойства, квантово-химические расчеты.

DOI: 10.31857/S0132344X24100067, EDN: LPNIBF

Нитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда (схема 1), как кинетически наиболее устойчивые из всех органических парамагнетиков, благодаря широким возможностям варьирования заместителей R в их молекуле и хорошей растворимости в различных органических растворителях, активно используются при решении различных фундаментальных и прикладных задач [1–5], связанных с дизайном молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных (*d*-/*f*-) металлов [6–9].

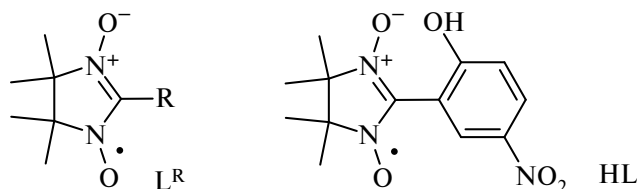


Схема 1. Строение нитронилнитроксильных радикалов L^R и HL

Нитроксильные радикалы, содержащие в качестве заместителя фенольный фрагмент, способны депротонироваться и выступать в качестве парамагнитных анионных лигандов, что обуславливает интерес к ним с целью получения гетероспиновых комплексов [10–12]. На примере нитронил- и имино-нитроксильных, содержащих 2-гидрокси-3*R*-5-нитрофенольный заместитель, показана склонность подобных радикалов к восстановительно-окислительным трансформациям, особенно в присутствии способных достаточно легко изменять степень окисления ионов переходных металлов, например Co(II), Mn(II), Fe(II) [13–16]. Такая особенность позволила разработать новый подход к синтезу многоспиновых координационных соединений. Наличие достаточно кислого протона фенольной группы также значительно осложняет получение комплексов при использовании данных нитроксильных радикалов в синтезе в недепротонированной форме. Стабилизации нитроксила в растворе и предотвращению его ред-окс трансформаций может способство-

вать его введение в реакцию в анионной форме, например в виде солей щелочных металлов. Природа *s*-металла может оказывать значительное влияние не только на растворимость солей в органических растворителях, но и на особенности их строения и магнитных свойств [17, 18]. Так, было показано влияние природы *s*-металла на упаковку и, соответственно, энергию обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных лигандов в соединениях с такими анион-радикалами, как 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензосемихинонат [19], *n*-(1-оксил-3-оксидо-4,4,5,5-тетраметил-2-имидазолин-2-ил)бензоат [20], производными 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазола)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина [21, 22], тетрацианоэтилен [23]. Следует отметить, что исследования, посвященные систематическому изучению структур и магнитных свойств соединений нитроксильных радикалов или же других парамагнитных лигандов с *s*-металлами по сравнению с комплексами *d*- и *f*-металлов, весьма немногочисленны — около 200 записей в Кембриджской базе структурных данных (ноябрь 2023 года) [24]. В настоящей работе мы описываем синтез серии солей Li, Na, K, Rb, Cs с депротонированным 2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил HL (схема 1), особенности их строения и магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитронилнитроксильный радикал 2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (HL), синтезированный по методике [25], LiOH (х.ч.), KOH (хч), NaHCO₃ (ч.д.а.), RbOH (50% в H₂O, Sigma-Aldrich), Cs₂CO₃ (х.ч.), ацетон (ос.ч.), гептан (ос.ч.), ацетонитрил (ос.ч.) и предварительно перегнанный метанол.

Синтез LiL. При комнатной температуре смесь HL (0.1 г, 0.34 ммоль) и LiOH (0.008 г, 0.34 ммоль) растворяли в 30 мл ацетона в течение 30 мин до полного растворения LiOH. Полученный раствор фильтровали и на него наслаивали 5 мл гептана. Через 3 сут образовывались сине-зеленые кристаллы LiL призматической формы, которые отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили током воздуха. Выход 0.07 г (70%).

Найдено, %: C 51.6; H 4.9; N 13.6.
Для C₁₃H₁₅N₃O₅Li
вычислено, %: C 51.9; H 5.0; N 13.9.

Проведение данной реакции в воде с последующей перекристаллизацией образовавшегося

продукта из смеси ацетон—гептан 1 : 1 приводило к образованию смеси, в которой были обнаружены кристаллы LiL и кристаллы двух модификаций гидрата — [Li(H₂O)(L)]-I и [Li(H₂O)L]-II.

Синтез NaL. При комнатной температуре смесь HL (0.1 г, 0.34 ммоль) и NaHCO₃ (0.029 г, 0.34 ммоль) растворяли при перемешивании в 10 мл метанола в течение 2 ч до полного растворения NaHCO₃. Полученный раствор упаривали, сухой остаток растворяли в 60 мл ацетона и раствор фильтровали. Через 3 сут образовывались темно-зеленые призматические кристаллы NaL, которые отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили током воздуха. Выход 0.07 г (65 %).

Найдено, %: C 49.9; H 4.7; N 13.1.

Для C₁₃H₁₅N₃O₅Na
вычислено, %: C 49.4; H 4.8; N 13.2.

Синтез [KL(H₂O)]. При комнатной температуре смесь HL (0.1 г, 0.34 ммоль) и KOH (0.02 г, 0.34 ммоль) растворяли в 15 мл метанола до полного растворения KOH. Полученный раствор упаривали досуха на ротационном испарителе, остаток растворяли в 30 мл ацетонитрила, фильтровали и оставляли при комнатной температуре в открытой колбе. Через ~2 суток кристаллизовался продукт [KL(H₂O)] в виде сростков призматических темно-фиолетовых кристаллов, которые отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили током воздуха. Выход 0.1 г (84%).

Найдено, %: C 44.9; H 4.9; N 11.9.

Для C₁₃H₁₇N₃O₆K
вычислено, %: C 44.6; H 4.9; N 12.0.

При проведении данной реакции в MeOH без последующей перекристаллизации из CH₃CN образовался [KL(MeOH)] в виде призматических монокристаллов темного цвета, но в чистом виде фазу выделить не удалось.

Если проводить реакцию между KOH и HL в смеси MeOH—CH₂Cl₂ (2 : 1) с последующей перекристаллизацией из смесей ацетон—гептан или ацетон—толуол (~1 : 1), кристаллизовалась неразделяемая смесь KL · H₂O и KL, а при перекристаллизации из CH₃CN — смесь [KL(CH₃CN)] и [KL(H₂O)].

Синтез [RbL(H₂O)]. При комнатной температуре смесь HL (0.05 г, 0.17 ммоль) и RbOH (0.035 г, 0.17 ммоль) растворяли при перемешивании в 10 мл воды в течение 30 мин до полного растворения HL, затем упаривали раствор досуха и экстрагировали 25 мл ацетона. Через ~3 сут

кристаллизовался $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$ в виде призматических темных кристаллов, которые отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили током воздуха. Выход 0.04 г (60%).

Найдено, %: С 39.6; Н 4.3; N 10.5.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{Rb}$

вычислено, %: С 39.4; Н 4.3; N 10.6.

Найдено, %: С 36.8; Н 3.5; N 9.8.

Для $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cs}$

вычислено, %: С 36.6; Н 3.5; N 9.9.

Использование в качестве стартового реагента CsOH приводило к образованию трудно разделяемой смеси кристаллов, в которой в незначительном количестве присутствовали и кристаллы CsL .

Синтез CsL . При комнатной температуре смесь HL (0.1 г, 0.34 ммоль) и Cs_2CO_3 (0.055 г, 0.17 ммоль) растворяли при перемешивании в 10 мл метанола в течение часа до полного растворения Cs_2CO_3 , раствор фильтровали и оставляли для испарения растворителя в течение 2 сут в широкогорлой колбе. Затем добавляли 10 мл ацетонитрила и отфильтровывали раствор от порошкообразного белого вещества. В течение 5 сут кристаллизовался CsL в виде крупных призматических темных кристаллов, которые отфильтровывали, промывали ацетонитрилом от примесных продуктов разложения HL и сушили током воздуха. Выход 0.09 г (64%).

РСА. Массивы отражений от монокристаллов получены на дифрактометрах фирмы Bruker AXS-Smart Apex II и Apex Duo (поглощение учтено по программе SADABS, версия 2.10 [26]). Структуры решены прямыми методами, уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и уточнены в модели “наездника”. Все расчеты по решению и уточнению структур проведены по комплексу программ SHELX [27, 28]. Кристаллографические характеристики соединений и детали экспериментов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур солей Li, Rb и Cs

Параметр	Значение				
	LiL	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]\text{-I}$	$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]\text{-II}$	$[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$	CsL
Брутто-формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{Li}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Li}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Li}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{Rb}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cs}$
<i>M</i>	300.22	636.47	636.47	396.76	426.19
<i>T</i> , К	296	296	296	296	296
Излучение	Cu	Cu	Cu	Cu	Mo
Пр. группа; <i>Z</i>	$P\bar{1}$; 2	$P2_1/c$; 2	$P\bar{1}$, 1	$R\bar{3}c$, 36	$P2_1/n$, 4
<i>a</i> , Å	7.4454(13)	10.6689(4)	7.4543(2)	18.3185(13)	6.9846(2)
<i>b</i> , Å	9.4297(18)	19.2120(7)	10.1317(3)	18.3185(13)	11.4770(2)
<i>c</i> , Å	11.595(2)	7.4246(3)	10.7206(3)	51.325(4)	20.3849(5)
α , град	89.375(10)	90	102.8791(11)	90	90
β , град	72.939(8)	98.8302(18)	100.1804(12)	90	99.312(2)
γ , град	70.038(9)	90	98.4217(11)	120	90
<i>V</i> , Å ³	727.9(2)	1503.79(10)	762.16(4)	14916(2)	1612.56(7)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.370	1.406	1.387	1.590	1.755
θ_{max} , град	68.054	67.886	67.709	67.834	27.611
Число измеренных/независимых отражений	8920/2585	11035/2709	9723/9723	55230/2997	13361/3710
R_{int}	0.0172	0.0232	0.0312	0.0300	0.0439
Число отражений $I > 2\sigma(I)$	2382	2444	9128	2796	2535
Число уточняемых параметров	244	260	278	278	199
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0404/0.1118	0.0349/0.0958	0.0338/0.0909	0.0304/0.0881	0.0319/0.0502
GOOF	1.048	1.036	1.051	1.103	0.872
CCDC	2342497	2342498	2342501	2342505	2342500

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структур солей Na и K

Соединение	NaL	[KL(H ₂ O)]	[KL(MeCN)]	KL	[KL(MeOH)]
Брутто-формула	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₅ Na	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₆ K	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₅ K	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₅ K	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₆ K
<i>M</i>	316.27	350.39	373.43	332.38	364.42
<i>T</i> , К	296	296	296	296	296
Излучение	Mo	Mo	Mo	Cu	Mo
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 4	<i>R</i> 3̄с, 36	<i>P</i> сa2 ₁ , 8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , Å	6.7816(2)	18.1510(7)	18.788(3)	11.4487(7)	11.1391(10)
<i>b</i> , Å	21.5351(8)	18.1510(7)	7.3971(10)	7.6799(5)	10.5388(7)
<i>c</i> , Å	10.2478(4)	50.269(3)	26.060(4)	16.8214(11)	15.4532(10)
α, град	90	90	90	90	90
β, град	92.505(2)	90	90	99.337(4)	110.946(3)
γ, град	90	120	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1495.18(9)	14342.8(14)	3621.8(9)	1459.43(16)	1694.2(2)
ρ(выч.), г см ^{−3}	1.405	1.460	1.370	1.513	1.429
θ _{max} , град	29.149	29.170	29.359	67.790	28.312
Число отражений измеренных/независимых	14771/4004	89405/918	18190/6218	12683/2618	15655/4174
<i>R</i> _{int}	0.0528	0.0857	0.1324	0.0756	0.0538
Число отражений <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2150	2137	1867	2087	1948
Число уточняемых параметров	204	277	451	259	282
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0486/0.1115	0.0389/0.0920	0.0441/0.652	0.0385/0.0976	0.0428/0.0797
GOOF	0.908	0.924	0.659	1.014	0.824
CCDC	2342502	2342506	2342504	2342499	2342503

Полная информация по структурам содержится в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2342497–2342506; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Магнитную восприимчивость поликристаллических образцов измеряли на SQUID-магнетометре MPMSXL (Quantum Design) в интервале температур 2–310 К в магнитном поле 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости χ определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Анализ магнитных свойств проводили с использованием гамильтониана $H = -2\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$. Анализ экспериментальных данных проводили с помощью программы PHI [29].

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью программного пакета ORCA 5.0.3 [30] в рамках теории функционала плотности с использованием функционала UB3LYP [31, 32]

и базисного набора def2-TZVP [33]. Параметры обменных взаимодействий рассчитывали с помощью метода нарушенной симметрии по схеме Ямагучи [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соли щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs получали при взаимодействии HL с соответствующими гидроксидами, но в случае соединений Na и Cs более удобным оказалось использование гидрокарбоната NaHCO₃ или карбоната Cs₂CO₃ соответственно. Получение кристаллических фаз соединений *s*-металлов с нитроксидом L в индивидуальном виде и с большими выходами требовало тщательного подбора условий проведения реакции и последующей кристаллизации.

В реакции HL с LiOH при получения основного продукта LiL в качестве растворителя использовали ацетон с последующим наплаивани-

ем на полученный раствор гептана. Проведение данной реакции в воде с последующей перекристаллизацией продукта из ацетона с добавлением гептана приводило к образованию смеси кристаллов LiL и двух полиморфных модификаций гидрата $[\text{LiL}(\text{H}_2\text{O})]\text{-I}$ и $[\text{LiL}(\text{H}_2\text{O})]\text{-II}$.

Структура LiL образована полимерными лентами (рис. 1), в которых каждый L, реализуя три-топную функцию $\mu_3\text{-O}_{\text{NO}}, \text{O}_{\text{NO}}, \text{O}_{\text{Ph}}$, связывает три атома лития так, что нитронилнитроксильный фрагмент $\{\text{O}\cdot\text{N}-\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}\}$ и атом O_{Ph} служат мостиками между парами атомов Li. Окружение атома Li — незначительно искаженный тетраэдр из двух атомов O_{Ph} депротонированной фенольной группы и двух атомов O_{NO} нитронилнитроксильного фрагмента L с расстояниями $\text{Li}-\text{O}_{\text{Ph}}$ 1.891(3) и 1.924(3) и $\text{Li}-\text{O}_{\text{NO}}$ 1.916(3) и 1.993(3) Å (табл. 1). Длины связей в N—O-группах нитроксила близки (1.291(1) и 1.283(2) Å), но значения углов LiON при этих атомах различны (118.1(1)° и 140.7(1)°; табл. 3).

Две полиморфные модификации $[\text{LiL}(\text{H}_2\text{O})]$ образованы однотипными биядерными молеку-

лами I и II (рис. 2). В этих молекулах атом O_{Ph} аниона L соединяет два атома Li, один из которых связан также с атомом O_{NO} того же парамагнитного аниона, образуя 7-членный хелатный цикл. Дополняют окружение атома Li до тетраэдра атом O_{Ph} второго L и атом O_{W} молекулы воды (табл. 3). Различия в геометрии молекул I и II — в значениях длин связей $\text{Li}-\text{O}_{\text{NO}}$ 2.011 и 1.958 Å, углов $\text{MO}_{\text{NO}}\text{N}$ 117.8° и 122.2° и углов в центросимметричном фрагменте $\{\text{Li}(\text{O}_{\text{Ph}})_2\text{Li}\}$ 89.1° и 85.9° (табл. 3) — приводят к изменению их упаковки. В обоих случаях — это слоистые структуры, построенные на водородных связях между молекулами воды и атомами O_{NO_2} нитрогрупп. Кроме того, следует отметить внутрислоевые H-связи $\text{O}_{\text{NO}}\dots\text{O}_{\text{W}}$ (~2.85 Å). Значительно различающиеся магнитно важные контакты между «свободными» атомами нитроксильных групп $\text{O}_{\text{NO}}\dots\text{O}_{\text{NO}}$, равные 3.806 Å в I и 4.146 Å в II находятся, соответственно, внутри и между слоями.

Соль NaL удалось получить в виде твердой фазы только после перекристаллизации из ацетона продукта взаимодействия HL с NaHCO_3 в метаноле. В кристалле искаженно-октаэдриче-

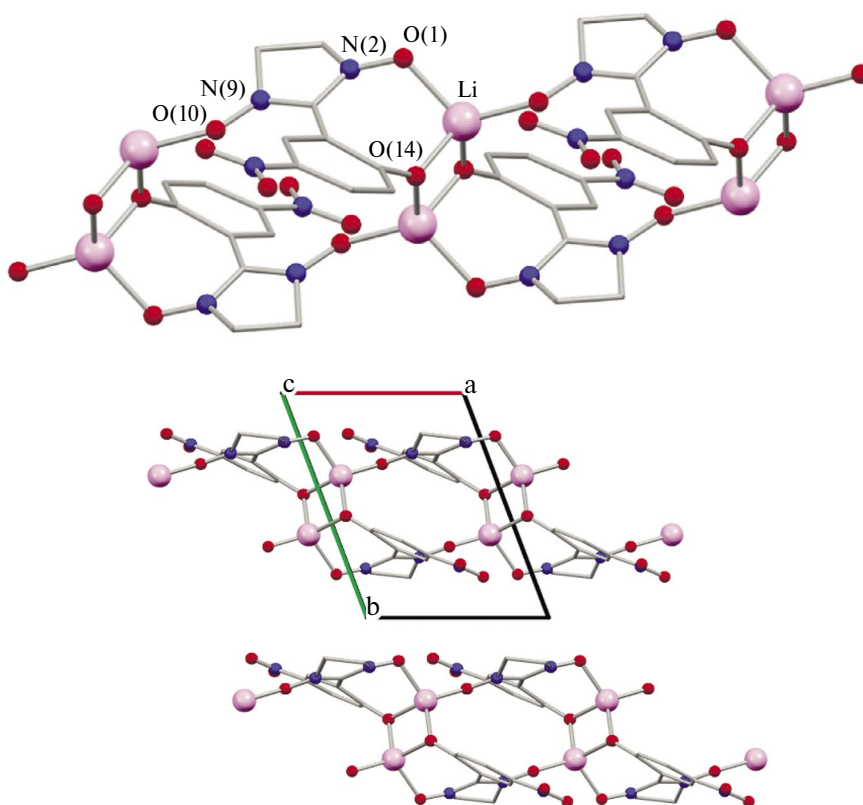


Рис. 1. Фрагмент структуры LiL и расположение лент в кристалле. Здесь и далее серым цветом показан углеродный скелет, красным — O, синим — N, розовым — Li. Атомы H и CH_3 -группы HL не показаны.

Таблица 3. Стереохимические характеристики (Å, град) соединений Li и Na

Связь	[LiL]	[LiL(H ₂ O)]-I	[LiL(H ₂ O)]-II	[NaL]
	<i>d</i> , Å			
M—O _{NO}	1.993(3), 1.916(3)	2.011(3)	1.958(3)	2.360(1) 2.376(1)
M—O _{Ph}	1.891(3), 1.924(3)	1.921(3), 1.967(3)	1.877(2), 1.973(2)	2.282(1) 2.373(1)
M—O _{OW}		1.960(3)	1.937(3)	
O—N	1.291(1), 1.283(2)	1.295(1), 1.275(2)	1.292(1), 1.275(2)	1.289(2), 1.283(2)
Угол	<i>ω</i> , град			
MO _{NO} N	118.1(1), 140.7(1)	117.8(1)	122.2(1)	131.3(1) 117.4(1)
MO _{Ph} M	87.4(1)	89.1(1)	85.9(1)	110.06(5)
MO _{NO} M				100.36(5)
Расстояние	<i>d</i> , Å			
M...M	2.636(5)	2.729(5)	2.621(5)	3.576(1), 3.880(1)
O _{NO} ...O _{NO}	3.288(2)	3.806(2)	4.146(2)	2.714(1)
O _{NO} ...O _W		2.849(1)	2.864(2)	
O _{NO2} ...O _W		2.997(2), 2.916(2)	2.997(2), 2.930(2)	

ское окружение атома Na образуют шесть атомов кислорода — 2O_{Ph} + 2O_{NO} + 2O_{NO2} с расстояниями 2.282(1)–2.376(1) Å (табл. 2). При этом O_{Ph} и O_{NO} связывают по два атома Na (рис. 3) в плоских centrosимметричных циклах {Na(O)₂Na} с углами при атомах кислорода, равными 110.1° при O_{Ph} и 100.4° при O_{NO}. В окружении атома Na расстояние O_{NO}...O_{NO} равно 2.714 Å, тогда как между «свободными» атомами O_{NO} — это атомы из соседних слоев — они превышают 6 Å.

Соль KL легко кристаллизуется в виде сольватов. Так при проведении реакции между KOH и HL в MeOH была получена соль состава [KL(MeOH)]. При взаимодействии KOH с HL в смеси MeOH/CH₂Cl₂ после перекристаллизации образовавшегося продукта из ацетонитрила или смесей ацетон/гептан и ацетон/толуол в массе кристаллов были обнаружены соответственно [KL(CH₃CN)], [KL(H₂O)] и KL.

Структуры KL, [KL(MeOH)] и [KL(CH₃CN)] слоистые. В KL анион L связывает пять атомов K (рис. 4) с расстояниями K—O_{NO} и K—O_{Ph} 2.655–2.822 Å, дополняющих его окружение до триго-

нальной призмы K—O_{NO2} 2.901 и 2.930 Å (табл. 4). В структуре колонки атомов K разделены нитрофенольными фрагментами L. Внутри колонок нитронилнитроксильные фрагменты являются мостиками между атомами K со слегка отличающимися расстояниями K—O_{NO} (2.750 и 2.822 Å) и значениями углов KO_{NO}N (113.8 и 135.7°), но эти различия не влияют на длины связей в группах N—O.

В структурах [KL(CH₃CN)] и [KL(MeOH)] в окружение атомов K входят молекулы растворителя — MeCN или MeOH. В 6- ([KL(MeOH)]) и 7-вершинниках ([KL(CH₃CN)]) атомов K значения длин связей K—O и K—N находятся в интервале 2.648–3.162 Å. В структуре [KL(CH₃CN)] атомы K образуют колонки (рис. 4 и 5а), тогда как в [KL(MeOH)] анионы L связывают между собой биядерные фрагменты {K(O)₄K} (рис. 5б), в которых расстояния K...K наиболее короткие в данной серии соединений и равны 3.860 Å (табл. 4).

Структура гидрата [KL(H₂O)] представляет собой сложный каркас (рис. 5в). В нем четыре

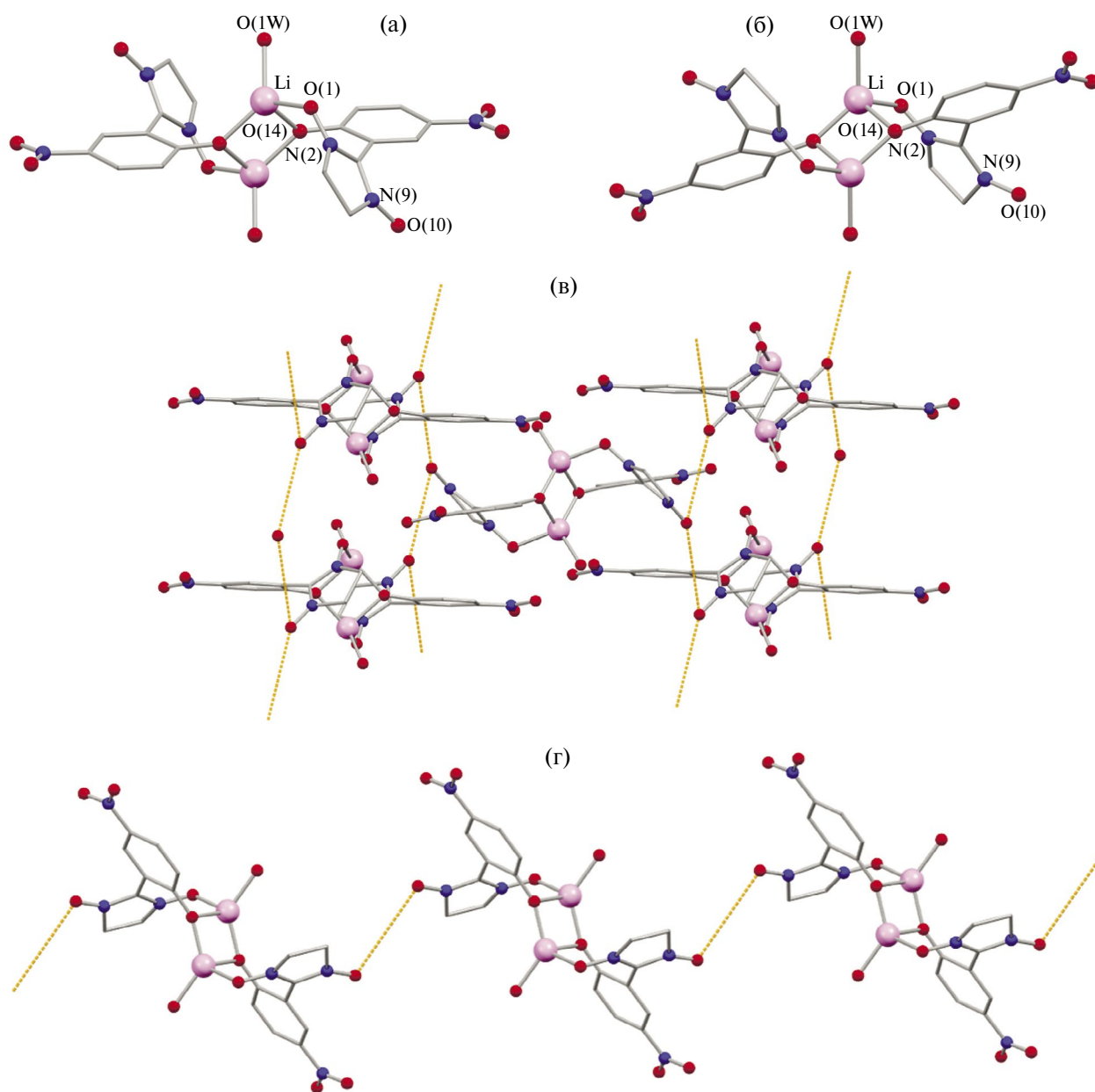


Рис. 2. Строение молекул $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ -I (а) и $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]$ -II (б) и фрагменты структур с кратчайшими контактами $\text{O}_{\text{NO}} \cdots \text{O}_{\text{NO}}$ (в, I) и (г, II).

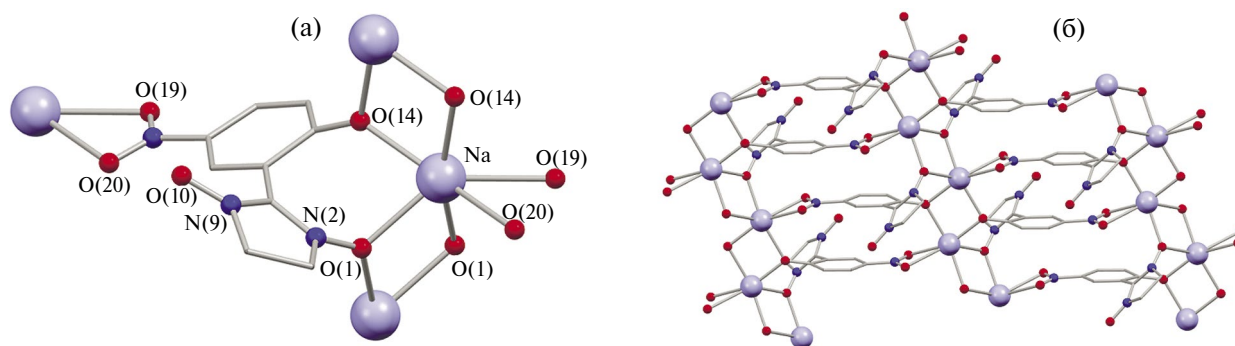


Рис. 3. Фрагмент структуры NaL (а) и слоя (б).

независимых атома К, располагающихся на оси 3, имеют различное окружение: у К(1) – это $3O_{NO}$ (2.752 Å) и $3O_{NO_2}$ (2.899 Å); у К(2) – $3O_{NO_3}$ (2.832 Å) и $3O_{Ph}_3$ (2.994 Å); у К(3) – $6O_w$ (2.732 Å) и у К(4) – $6O_{NO_2}$ (2.675 Å). Аналогичное строение имеет изоструктурная соль рубидия $[RbL(H_2O)]$ (рис. 6, табл. 5). Так же как $[KL(H_2O)]$, кристаллы $[RbL(H_2O)]$ были получены в результате перекристаллизации из ацетона продукта взаимодействия $RbOH$ с HL в воде.

Качественные кристаллы соли цезия CsL удалось получить только при проведении реакции HL и Cs_2CO_3 в метаноле с последующей перекристаллизацией продукта из ацетонитрила. Структура данной соли необычна, поскольку, несмотря на наличие катиона с самым большим ионным радиусом, его окружение формируют всего семь атомов кислорода (рис. 7, табл. 5), причем три из них находятся на существенно более коротких расстояниях (2.837–3.011 Å), чем

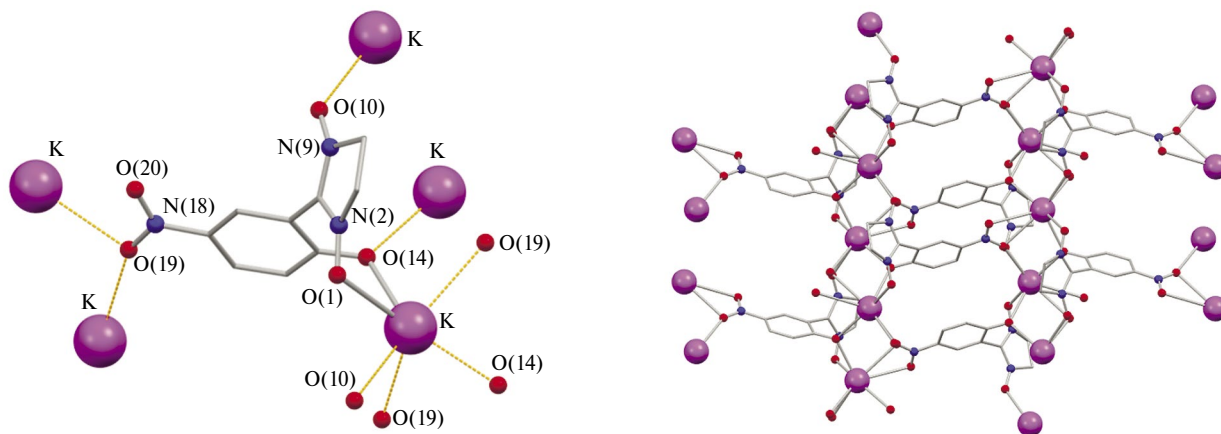


Рис. 4. Окружение атома К, аниона L и фрагмент слоя в структуре KL.

Таблица 4. Стереохимические характеристики (Å, град) соединений К

Связь	KL	$[KL(MeCN)]$	$[KL(MeOH)]$	$[KL(H_2O)]$
	<i>d</i> , Å			
M–O _{NO}	2.750(1)	2.736(7), 2.826(7)	2.750(1)	2.752(2)
	2.822(2)	2.718(7), 2.788(8)	2.636(2)	2.832(2)
M–O _{Ph}	2.655(1)	2.648(7), 2.693(7)	2.824(1)	2.994(2)
	2.711(1)	2.649(7), 2.690(7)	3.162(2)	
M–O _{OW/Nx}		3.018(12), 3.063(13)	2.708(2)	2.732(2)
			3.032(3)	
M–O _{NO2}	2.901(2)	2.872(7), 3.000(8)		2.900(2)
	2.930(2)	2.882(7), 3.003(8)	2.712(2)	2.675(2)
O–N	1.283(2)	1.283(8), 1.274(9)	1.284(2)	1.283(2)
	1.282(2)	1.269(9), 1.288(9)	1.284(2)	1.281(2)
Угол	<i>ω</i> , град			
MO _{NO} N	113.8(1)	133.6(6), 133.2(6)	135.5(1)	126.3(1)
	135.7(1)	130.9(6), 134.2(6)	142.6(1)	131.6(1)
MO _{Ph} M	110.89(5)	96.6(2), 95.7(2)	80.08(4)	
MO _{NO} M		91.1(2), 92.5(2)		96.68(5)
MO _{OW} M			84.31(6)	92.53(6)
Расстояние	<i>d</i> , Å			
O _{NO} ...O _{NO}	3.262(2)	3.430(9)	3.824(2)	3.212(2), 3.929(2)
M...M	4.4197(5)	3.959(4),	3.860(1)	4.2317(9)
	4.4198(5)	3.990(4)		4.1725(9)

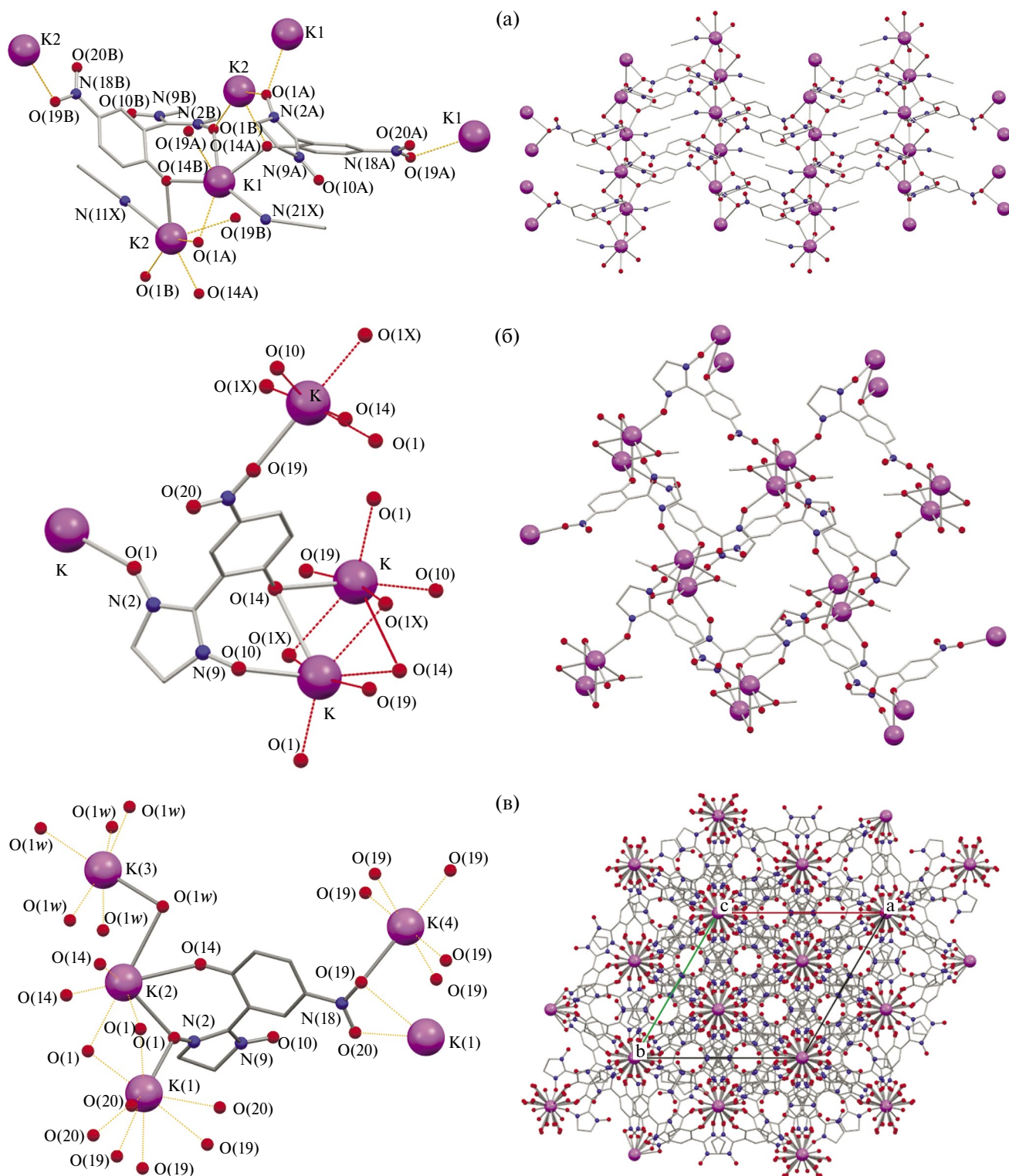


Рис. 5. Окружение L, атомов К и фрагменты структур [KL(CH₃CN)] (а), [KL(MeOH)] (б) и [KL(H₂O)] (в).

остальные (3.296–3.648 Å). При этом расположение атома Cs относительно бензольного кольца L таково, что пара расстояний Cs–С оказывается близки к расстояниям Cs–О из второй группы.

Температурные зависимости эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) для LiL, NaL, [KL(H₂O)] и [RbL(H₂O)] представлены на рис. 8 и 9. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ в интервале темпе-

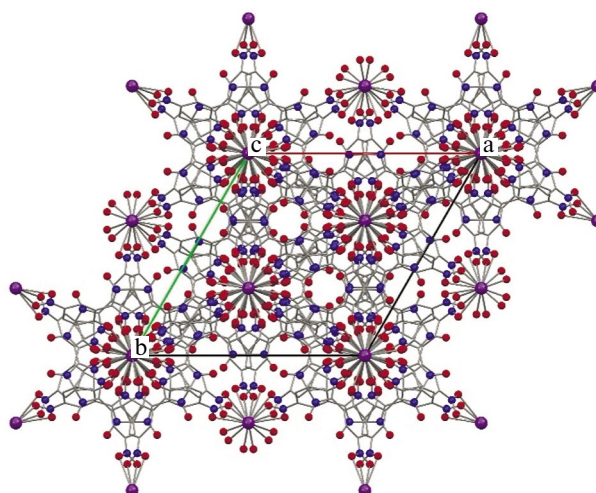
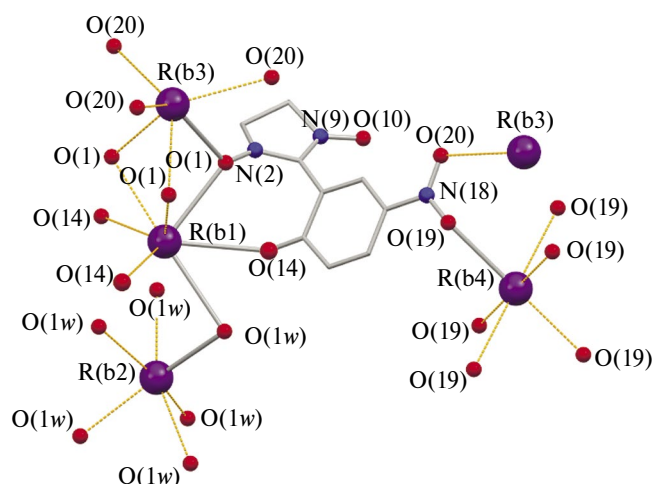


Рис. 6. Окружение L, атомов Rb и фрагмент структуры $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$.

Таблица 5. Стереохимические характеристики (Å, град) соединений Rb и Cs

Связь	[RbL(H ₂ O)]	CsL
	<i>d</i> , Å	
M—O _{NO}	2.920(1), 2.853(1)	3.011(2), 3.296(2)
M—O _{Ph}	3.083(1)	2.837(2), 3.521(3), 3.648(3)
M—O _{OW}	2.874(1)	
M—O _{NO2}	3.008(1), 2.8371(2)	2.954(2)
O—N	1.280(2), 1.281(2)	1.282(3), 1.279(3)
Угол	<i>ω</i> , град	
MO _{NO} N	126.5(1), 132.7(1)	137.89(15), 108.51(17), 90.90(15)
MO _{Ph} M		113.73(7), 84.36(6)
MO _{NO} M	96.16(3)	87.4(1)
MO _{OW} M	89.84(4)	
Расстояние	<i>d</i> , Å	
O _{NO} ...O _{NO}	3.339(3), 4.039(2)	4.122(3), 4.847(3)
M...M	4.2639(4), 4.2955(5)	4.3954(4), 5.3369(3)

ратуры 50–300 К близки к теоретической чисто спиновой величине $1.73 \mu_B$ для монаорадикала. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ в области низких температур указывает на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами анион-радикалов в твердых фазах солей.

Согласно квантово-химическим расчетам спиновая плотность в анион-радикалах сосредоточена преимущественно на фрагментах

$\{\text{O} \cdot - \text{N} - \text{C} = \text{N} \rightarrow \text{O}\}$ (рис. 10). Кратчайшие магнитно важные контакты между этими фрагментами приведены в табл. 3–5. В случае соединения LiL в структуре можно выделить обменно-связанные ленты (рис. 8а), внутри которых присутствуют ферромагнитно связанные пары анион-радикалов ($\text{C} \dots \text{O}_{\text{NO}}$ 3.707 Å). Между парами реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия через атомы Li ($\text{O}_{\text{NO}} \dots \text{O}_{\text{NO}}$ 3.288 и 5.609 Å), которые приводят к уменьшению $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры. Оптимальные значения параметров обменного взаимодействия J_1 , J_2 и J_3 составляют 6.35, -2.03 и -2.00 см^{-1} при $g = 2.011$ и коррелируют с расчетными значениями 17.0, -1.26 и 1.47 см^{-1} . В случае соединения NaL в структуре можно выделить пары обменно-связанных анион-радикалов ($\text{O}_{\text{NO}} \dots \text{O}_{\text{NO}}$ 2.714 Å), зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ хорошо описывается моделью димера (спин-Гамильтониан $H = -2JS_1S_2$) с оптимальными параметрами g -фактора и J , равными 1.97 и -6.71 см^{-1} соответственно (рассчитанное квантово-химически значение обмена составляет -5.77 см^{-1}).

Геометрия была взята из кристаллических структур соединений без оптимизации, спиновая плотность с положительным знаком отображена оранжевым цветом, с отрицательным знаком — фиолетовым.

В изоструктурных солях $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$ выделяются обменно-связанные тримеры с расстояниями $\text{O}_{\text{NO}} \dots \text{O}_{\text{NO}}$, соответственно, 3.212 и 3.339 Å (на рис. 9 в качестве примера показан тример в структуре $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$), в которых обменные взаимодействия между анион-радикалами

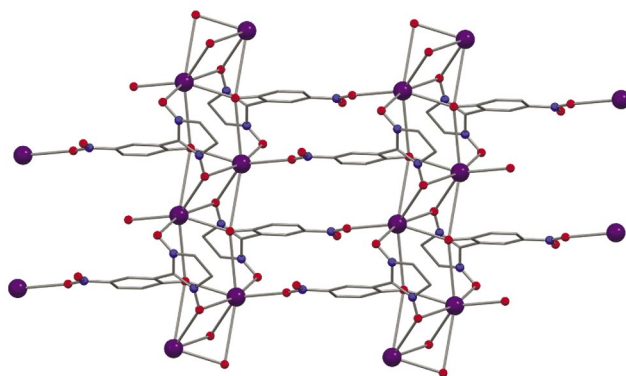
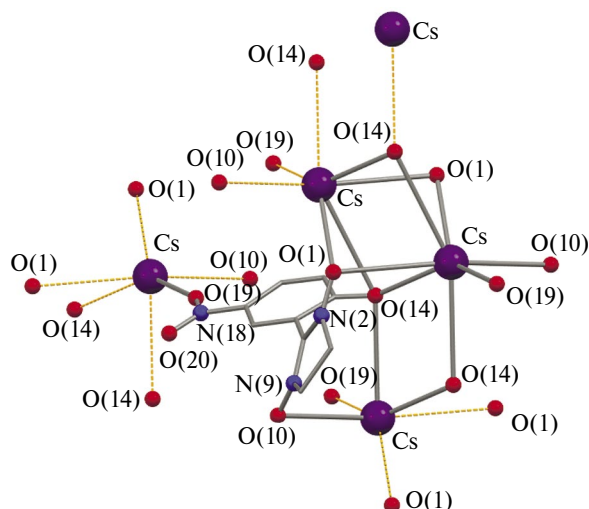
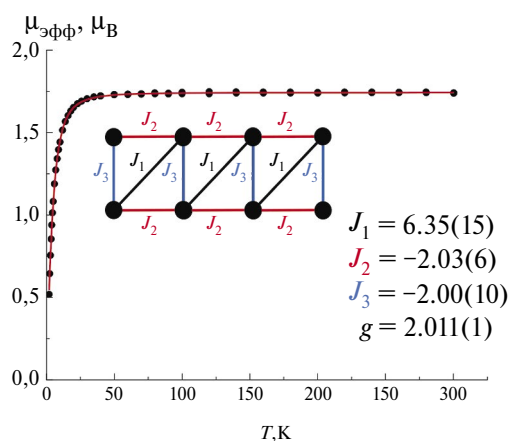
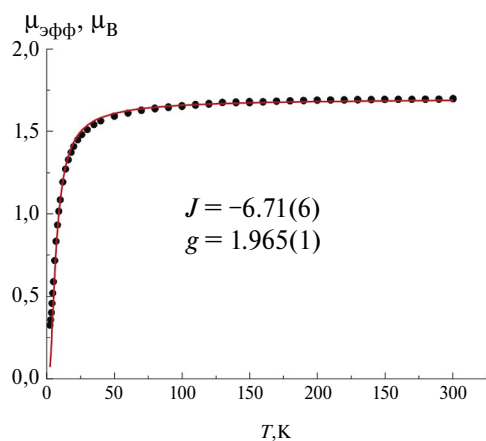
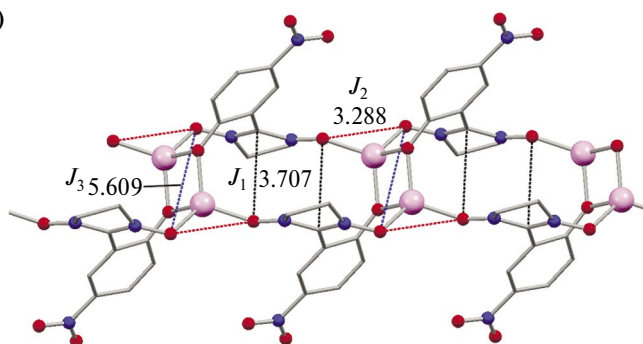


Рис. 7. Окружение L, атомов Cs и фрагмент структуры CsL.



(a)



(б)

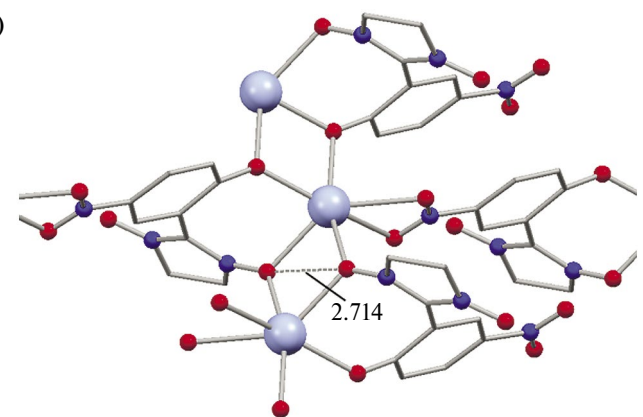


Рис. 8. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ и фрагменты структуры с наиболее эффективными каналами обменных взаимодействий для LiL (а) и NaL (б).

реализуются через ион щелочного металла. Оптимальные значения g -факторов и параметров обменного взаимодействия, полученные при анализе экспериментальных зависимостей $\mu_{\text{эфф}}(T)$ составляют 2.016 и -2.46 см^{-1} для $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$

и 2.002 и -1.21 см^{-1} для $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$ (спин-Гамильтониан $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_1)$).

Таким образом, в результате проведенного исследования синтезирована и структурно

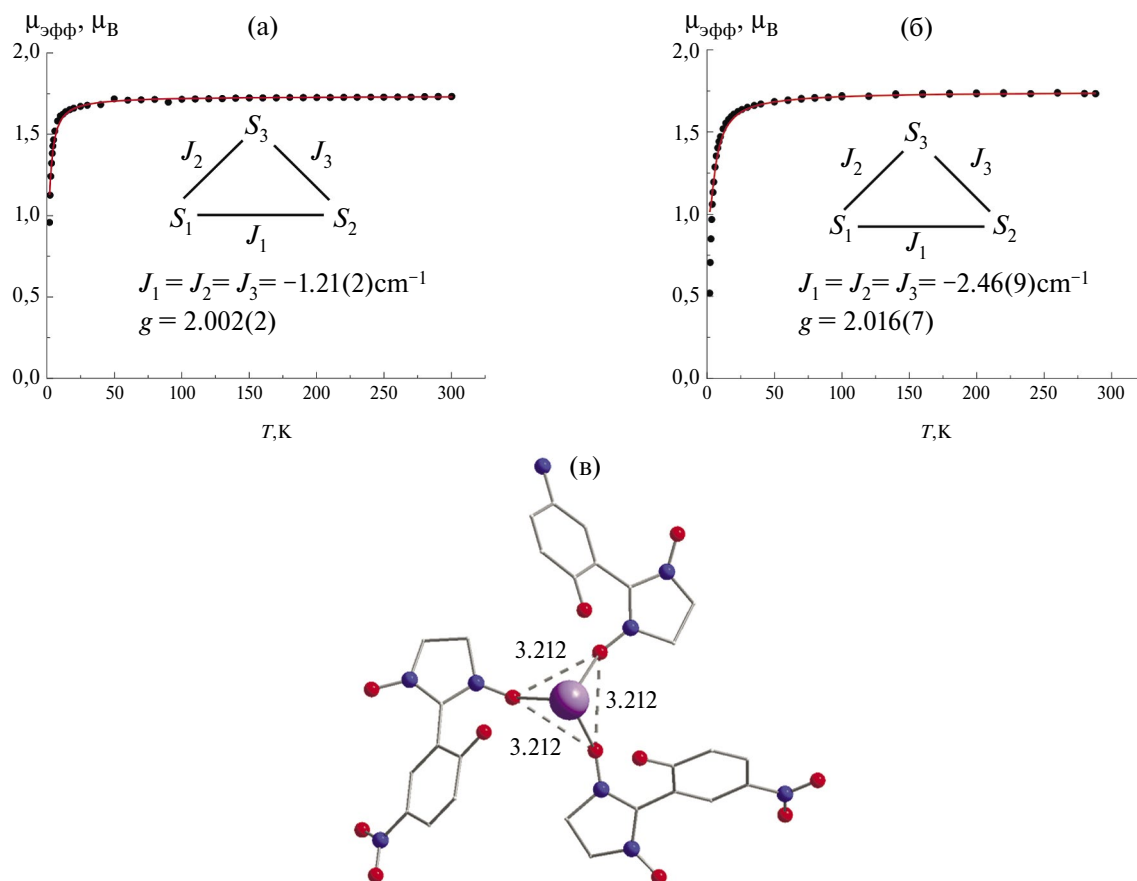


Рис. 9. Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$ (а) и $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$ (б) и фрагмент структуры $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$ (в) с наиболее эффективными каналами обменных взаимодействий.

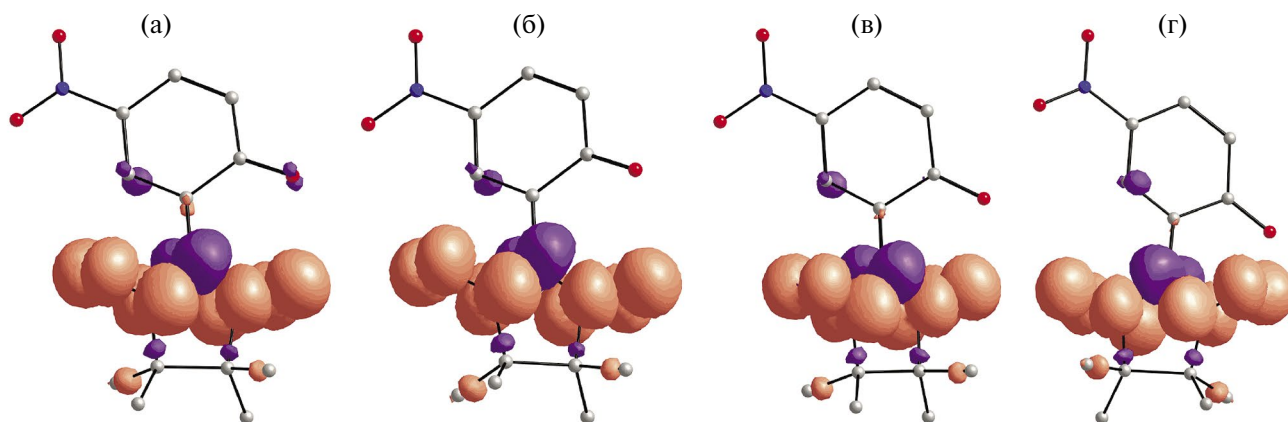


Рис. 10. Распределение спиновой плотности (поверхности с изозначением $0.0025 \text{ e}/\text{\AA}^3$) в анион-радикалах L в соединениях LiL (а), NaL (б), $[\text{KL}(\text{H}_2\text{O})]$ (в) и $[\text{RbL}(\text{H}_2\text{O})]$ (г). Спиновая плотность с положительным знаком показана оранжевым цветом, с отрицательным — фиолетовым. Атомы H были не показаны.

охарактеризована серия парамагнитных солей s-элементов со спин-меченным нитрофенолом. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в соединениях состава ML, не содержащих молекулы растворителя, анион-радикал

реализует максимально возможную дентатность и образует 7-членные хелатные циклы за счет связывания одним атомом M атомов кислорода нитроксила O_{NO} и депротонированной фенольной группы O_{Ph} . Несмотря на существенные

различия в размерах ионов металлов, в соединениях Na, K, Rb и Cs их координационное число не превышает $6 + 1$, при этом в формировании окружения атомов металла принимают участие атомы кислорода нитрогруппы O_{NO_2} . С увеличением радиуса иона металла происходит и увеличение средних значений длин связей $M-O_{NO}$ (1.969, 2.368, 2.761, 2.886, 3.153 Å для Li, Na, K, Rb и Cs). Парамагнитные соли имеют слоисто-полимерное или каркасное строение (молекулярные соединения получены только для Li) как за счет мостиковой функции нитронилнитроксильного фрагмента $-M-\{O\cdot-N-C=N-O\}-M-$, так и водородных связей. В твердых фазах синтезированных солей реализуются преимущественно слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия, энергия которых уменьшается с увеличением радиуса иона щелочного металла.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках грантов РФФ 23-13-00014 (синтез, РСА и магнетохимия) и 23-73-01224 (квантово-химические расчеты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R.G., Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
2. Wang, Y., Frascioni, M., Stoddart, J.F. // ACS Cent. Sci. 2017. V. 3. P. 927. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00219
3. Volodarsky, L.B., Reznikov, V.A., Ovcharenko, V.I. Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. CRC Press, 2017. DOI: 10.1201/9780203710159
4. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 971. DOI: 10.1070/RC2009v078n11ABEH004093
5. Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. Springer Series in Materials Science. Cham: Springer International Publishing, 2020. V. 292. DOI: 10.1007/978-3-030-34822-9
6. Ovcharenko V., Bagryanskaya E. // Spin-Crossover Materials / Ed. Halcrow M.A. Oxford (UK): John Wiley & Sons Ltd., 2013. P. 239.
7. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 149. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.012
8. Luneau, D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 7. P. 597. DOI: 10.1002/ejic.201901210
9. Meng X., Shi W. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 134. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.002
10. Calancea S., Carrella L., Mocanu T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 6. P. 567. DOI: 10.1002/ejic.202000954
11. Răducă M., Martins D.O.T.A., Spinu C.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. V. 2022. № 16. Art. e202200128. DOI: 10.1002/ejic.202200128
12. Vaz M.G.F. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213611. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213611
13. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 10033. DOI: 10.1021/ic501787m
14. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al. // Crystals. 2015. V. 5. P. 634. DOI: 10.3390/cryst5040634
15. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14567. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02308
16. Kuznetsova O.V., Fursova E.Y., Romanenko G.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1167. DOI: 10.1007/s11172-016-1432-x.
17. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K. et al. // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 5571. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00201
18. Bazhina E.S., Shmelev M.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 186. DOI: 10.1134/S1070328421030015.
19. Fokin S., Letyagin G.A., Romanenko G.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 61. DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2
20. Inoue K., Iwamura H. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 207. P. 551. DOI: 10.1016/0009-2614(93)89046-K
21. Ovcharenko V.I., Sheremetev A.B., Strizhenko K.V. et al. // Mendelev Commun. 2021. V. 31. P. 784. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.005.
22. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Sheremetev A.B. et al. // J. Struct. Chem. 2022, V. 63. P. 1697. DOI: 10.1134/S0022476622100158.
23. Her J.-H., Stephens P.W., Davidson R.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 18060. DOI: 10.1021/ja410818e.
24. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171. DOI: 10.1107/S2052520616003954
25. Tretyakov E.V., Eltsov I.V., Fokin S.V. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 2499. DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00228-6
26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3, DOI: 10.1107/S1600576714022985
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370

28. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
29. *Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. et al.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164. DOI: 10.1002/jcc.23234
30. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. V.12. № 5. Art e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606
31. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988 V. 38. P. 3098. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098
32. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P.785. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
33. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057. DOI: 10.1039/b515623h
34. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.10.023

Compounds of *s*-Metals with Spin-Labeled Nitrophenol

**O. V. Kuznetsova^{a,*}, G. V. Romanenko^a, P. A. Chernavin^a,
G. A. Letyagin^a, and A. S. Bogomyakov^a**

^a International Tomography Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: bus@tomo.nsc.ru

A series of paramagnetic salts of *s*-elements (Li, Na, K, Rb, Cs) with deprotonated nitroxide radical, 2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-1-oxyl 3-oxide (L), were synthesized and isolated as crystals. According to X-ray diffraction data, these compounds are polymers of different dimensionality (CCDC nos. 2342497–2342506). As indicated by the results of quantum chemical calculations and magnetic measurements, weak antiferromagnetic exchange interactions predominate in the paramagnetic salts, with the interaction energy decreasing with increasing radius of the alkali metal ion.

Keywords: lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, nitronyl nitroxides, polymers, X-ray diffraction analysis, magnetic properties, quantum chemical calculations

REFERENCES

1. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. Hicks R.G., Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
2. *Wang, Y., Frascioni, M., Stoddart, J.F.* // ACS Cent. Sci. 2017. V. 3. P. 927. DOI: 10.1021/acscentsci.7b00219
3. *Volodarsky, L.B., Reznikov, V.A., Ovcharenko, V.I.* Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. CRC Press, 2017. DOI: 10.1201/9780203710159
4. *Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 971. DOI: 10.1070/RC2009v078n11ABEH004093
5. *Likhtenshtein G.I.* Nitroxides. Brief History, Fundamentals, and Recent Developments. Springer Series in Materials Science. Cham: Springer International Publishing, 2020. V. 292. DOI: 10.1007/978-3-030-34822-9
6. *Ovcharenko V., Bagryanskaya E.* // Spin-Crossover Materials / Ed. Halcrow M.A. Oxford (UK): John Wiley & Sons Ltd., 2013. P. 239.
7. *Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 149. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.012
8. *Luneau, D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 7. P. 597. DOI: 10.1002/ejic.201901210
9. *Meng X., Shi W.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 134. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.002
10. *Calancea S., Carrella L., Mocanu T. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 6. P. 567. DOI: 10.1002/ejic.202000954
11. *Răducă M., Martins D.O.T.A., Spinu C.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2022. V. 2022. № 16. Art. e202200128. DOI: 10.1002/ejic.202200128
12. *Vaz M.G.F.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213611. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213611
13. *Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 10033. DOI: 10.1021/ic501787m
14. *Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al.* // Crystals. 2015. V. 5. P. 634. DOI: 10.3390/cryst5040634
15. *Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14567. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02308

16. Kuznetsova O.V., Fursova E.Y., Romanenko G.V. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1167.
DOI: 10.1007/s11172-016-1432-x
17. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K. *et al.* // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 5571.
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00201
18. Bazhina E.S., Shmelev M.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 186.
DOI: 10.1134/S1070328421030015
19. Fokin S., Letyagin G.A., Romanenko G.V. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 61.
DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2
20. Inoue K., Iwamura H. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 207. P. 551.
DOI: 10.1016/0009-2614(93)89046-K
21. Ovcharenko V.I., Sheremetev A.B., Strizhenko K.V. *et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 784.
DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.005
22. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Sheremetev A.B. *et al.* // J. Struct. Chem. 2022, V. 63. P. 1697.
DOI: 10.1134/S0022476622100158
23. Her J.-H., Stephens P.W., Davidson R.A. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 18060.
DOI: 10.1021/ja410818e
24. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
DOI: 10.1107/S2052520616003954
25. Tretyakov E.V., Eltsov I.V., Fokin S.V. *et al.* // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 2499.
DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00228-6
26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3,
DOI: 10.1107/S1600576714022985
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
DOI: 10.1107/S2053273314026370
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
DOI: 10.1107/S2053229614024218
29. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. *et al.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164.
DOI: 10.1002/jcc.23234
30. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. V.12. № 5. Art e1606.
DOI: 10.1002/wcms.1606
31. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988 V. 38. P. 3098.
DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P.785.
DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
33. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
DOI: 10.1039/b515623h
34. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. *et al.* // Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343.
DOI: 10.1016/j.cplett.2006.10.023