УДК 541.67

# БИЯДЕРНЫЕ ДИ-*о*-ХИНОНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С АЦЕНОВЫМ ЛИНКЕРОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

© 2019 г. А. А. Старикова<sup>1, \*</sup>, Е. А. Метелица<sup>1</sup>, В. И. Минкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия \*e-mail: alstar@ipoc.sfedu.ru Поступила в редакцию 12.11.2018 г. После доработки 17.01.2019 г. Принята к публикации 24.01.2019 г.

Проведено компьютерное моделирование (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) строения, энергетических и магнитных характеристик биядерных комплексов кобальта, включающих тетразамакроциклическое основание и линкерный ди-*o*-хиноновый лиганд, содержащий аценовую группу. Показано, что построенные таким способом молекулы могут проявлять термически переключаемые перегруппировки спиновых состояний металлоцентрированных фрагментов и инициированные светом синглет-триплетные переходы аценового линкера. Возможность управления магнитными свойствами изученных координационных соединений с помощью различных внешних воздействий позволяет рассматривать их в качестве молекулярных переключателей.

*Ключевые слова:* комплексы кобальта, *о*-хиноны, ацены, спин-кроссовер, магнитные свойства, квантово-химическое моделирование

**DOI:** 10.1134/S0132344X19060094

Молекулярный дизайн комплексов переходных металлов с открытой оболочкой, демонстрируюших вариабельность магнитных свойств в зависимости от приложенных внешних воздействий. попрежнему остается актуальным вызовом для специалистов в области координационной химии. Возможность существования системы в двух и более стабильных спиновых состояниях, обусловленная перегруппировками по механизмам спинкроссовера (СКО) [1] или валентной таутомерии (ВТ) [2], детально исследуется и всесторонне обозревается [3-6]. Магнитно-активные металлокомплексы могут претерпевать обратимые термо- или фото-индуцируемые взаимопревращения между электронными изомерами (электромерами [7]), обладающими различными химическими и физическими свойствами, что делает их интересными объектами для разработки дисплеев, сенсоров, фоточувствительных материалов, а также устройств спинтроники [5, 8-10].

Одним из хорошо изученных типов координационных соединений, претерпевающих эффекты СКО и/или ВТ, являются катионные системы, включающие один редокс-активный лиганд и тетрадентатное макроциклическое азотсодержащее основание [4, 11–14]. Так, *о*-семихиноновый (**SQ**) комплекс кобальта с N,N'-ди-*трет*-бутил2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофаном способен претерпевать достаточно редкий для соединений этого металла эффект СКО, определяемый переходом  $_{LS}Co^{II}SQ \rightleftharpoons_{HS}Co^{II}SQ$ , вместо ожидаемой ВТ перегруппировки [14]. Согласно теоретическим [15, 16] и экспериментальным [14, 17] данным, обсуждаемый комплекс проявляет парамагнетизм во всем диапазоне температур вследствие недостижимости диамагнитного состояния  $_{LS}Co^{III}Cat$ , включающего трехвалентный ион кобальта и катехолатную (**Cat**) форму редокс-активного лиганда.

На основе описанного выше структурного мотива получена серия биядерных магнитно-активных соединений с тетрадентатными ди-о-хиноновыми лигандами [18-20]. С целью придания диамагнитным линкерам таких комплексов дополнительного функционала используются радикальные группы, например ацены - полициклические ароматические углеводороды с линейно конденсированными бензольными кольцами [21, 22]. Эти молекулы представляют особый интерес благодаря зависимости их электронного строения от длины аценовой цепи: соединения, содержащие более шести сопряженных колец, стабилизируются в виде синглетного бирадикала, который можно перевести в триплетное состояние облучением светом подходящей длины волны [23-27]. Взаимное влияние аценовых и *о*-бензохиноновых групп изучено в [28, 29], посвященных синтезу и исследованию моноядерных комплексов кобальта с антраценовым фрагментом.

Мы предлагаем объединить в одной молекуле два парамагнитных металлосодержащих центра, потенциально способных претерпевать термически инициированные СКО и/или ВТ перегруппировки, и аценовую линкерную группу, синглет-триплетные переходы которой управляются фотовозбуждением. Объекты настояшего исследования — биядерные ди-о-хиноновые комплексы кобальта I и II, в которых координационная сфера металла достроена N,N'-ди-трет-бутил-2,11-диаза[3.3]-(2,6)пиридинофаном. Линкерная группа в соединениях I представлена линейным аценом с различным количеством шестичленных колец. Варьирование числа аннелированных циклов от трех до семи (n = 0 - 2) позволит изучить влияние различных спиновых состояний линкера на магнитные свойства комплекса. Особенностью соединений II является присутствие в полициклическом углеводороде концевых пятичленных колец, способствующих, согласно экспериментальным и теоретическим данным [30, 31], стабилизации триплетного состояния уже при пяти конденсированных циклах. Проведенные недавно расчеты [32] модельных систем с аналогичными лигандами показали, что характер и сила обменных взаимодействий между парамагнитными центрами зависят от структуры полициклической углеводородной цепи. В изученных ранее биядерных ди-о-хиноновых аддуктах дикетонатов кобальта [33-35] π-сопряженные циклические линкерные группы обеспечивали парамагнетизм всех состояний комплекса. однако сами оставались диамагнитными. Ожидается, что в соединениях I и II бирадикальное состояние аценового фрагмента будет приводить к повышению общего спина системы и способствовать появлению дополнительных каналов обмена.



### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 09 [36] методом теории функционала плотности (**DFT**) с использованием функционала UTPSSh [37, 38] и расширенного базиса 6-311++G(d,p), сочетание которых корректно воспроизводит энергетические характеристики СКО в катионных комплексах [15, 16, 39–42]. Ло-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 45 № 6 2019

кализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного взаимодействия (*J*, см<sup>-1</sup>) проводили в рамках формализма "нарушенной симметрии" (broken symmetry – **BS**) [43] с использованием ме-



**Рис. 1.** Оптимизированные геометрии электромеров комплекса I (n = 0), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Здесь и на рис. 2 атомы водорода опущены для ясности, длины связей даны в ангстремах, все структуры имеют заряд +2.

тода обобщенной проекции спина (generalized spin projection – GSP), предложенного Ямагучи [44]. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [45].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, наиболее устойчивым изомером дикатионного ди-о-хинонового комплекса кобальта с антраценовым линкером I (n = 0) является структура <sub>LS</sub>Co<sup>II</sup>SQ–[C]<sub>n</sub>–  $[C]_n$ -SQ<sub>1S</sub>Co<sup>II</sup> на квинтетной ППЭ (S = 2), содержащая оба иона металла в низкоспиновом двухвалентном состоянии и дирадикальную форму (SQ-SQ) редокс-активного лиганда (рис. 1, табл. 1). Обсуждаемое соединение включает четыре парамагнитных центра ввиду диамагнетизма полициклической группы –[С],–[С],–. Обменные взаимодействия в металлосодержащих фрагментах <sub>LS</sub>Co<sup>II</sup>SQ носят сильный ферромагнитный характер (J = 535 см<sup>-1</sup>), в то время как неспаренные электроны, локализованные на семихинонах, связаны антиферромагнитно ( $J = -17 \text{ см}^{-1}$ ) (табл. 2).

Следующий по энергии электромер  $_{LS}Co^{II}SQ - [C]_n - [C]_n - SQ_{HS}Co^{II}$  включает в себя двухвалентные ионы металла в различных спиновых состояниях. Его дестабилизация на 5.9 ккал/моль относительно основного состояния дает возможность

ожидать протекание спин-кроссовера в одном из магнитно-активных фрагментов молекулы с переходом системы в состояние с S = 3 (табл. 1). Расчеты предсказывают умеренные (табл. 2) антиферромагнитные обменные взаимодействия между спинами неспаренных электронов семихинона и высокоспинового иона металла (J = -92 см<sup>-1</sup>). В то же время в противоположном металлосодержащем центре ( $_{LS}Co^{II}SQ$ ) сохраняется сильное ферромагнитное связывание.

Высокоспиновый изомер <sub>HS</sub>Co<sup>II</sup>SQ–[C]<sub>n</sub>– [C]<sub>n</sub>–SQ<sub>HS</sub>Co<sup>II</sup> дестабилизирован на 11.8 ккал/моль по отношению к электромеру <sub>LS</sub>Co<sup>II</sup>SQ–[C]<sub>n</sub>– [C]<sub>n</sub>–SQ<sub>LS</sub>Co<sup>II</sup>, что позволяет ожидать вторую СКО перегруппировку. Этот результат согласуется с исследованиями моноядерного *о*-хинонового комплекса кобальта с ди-*трет*-бутил-производным пиридинофана, магнитная бистабильность которого обусловлена СКО переходами, а характер обменных взаимодействий в металлосодержащих фрагментах (ферромагнитный в <sub>LS</sub>Co<sup>II</sup>SQ и антиферромагнитный в <sub>HS</sub>Co<sup>II</sup>SQ) аналогичен предсказанному для биядерного соединения I (*n* = 0) [14–17].

Диамагнитный электромер  $_{LS}Co^{III}Cat-[C]_n-[C]_n-Cat_{LS}Co^{III}$ , содержащий дикатехолатную форму редокс-активного лиганда и низкоспиновые трехвалентные ионы кобальта, дестабилизирован по сравнению с основным состоянием на

	, ( ,, <b>,</b>		,	( )1 /			
Электромер	S	Е, ат. ед.	$\Delta E$ , ккал/моль	$S^2$			
I $(n = 0)$							
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>LS</sub> Co <sup>II</sup>	2	-6377.080699	0.0	6.031			
αββα*	0	-6377.075800		2.025			
ααββ	0	-6377.080726		2.030			
αβαβ	0	-6377.075847		2.023			
$\alpha\beta\alpha\alpha = \alpha\alpha\beta\alpha$	1	-6377.078388		3.025			
$\beta \alpha \alpha \alpha = \alpha \alpha \alpha \beta$	1	-6377.078266		3.028			
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}$	3	-6377.071280	5.9	12.027			
αββα	1	-6377.069910		3.910			
ααβα	2	-6377.072451		6.910			
αβαα	2	-6377.068903		7.023			
ααββ	1	-6377.071223		4.026			
αααβ	0	-6377.072375		2.913			
βααα	2	-6377.068112		7.026			
βαβα	1	-6377.069996		3.908			
$_{\rm HS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>HS</sub> Co <sup>II</sup>	4	-6377.061871	11.8	20.024			
αββα	2	-6377.064069		7.794			
ααββ	0	-6377.061918		4.023			
αβαβ	0	-6377.064144		3.793			
$\alpha\beta\alpha\alpha = \alpha\alpha\beta\alpha$	3	-6377.063425		12.909			
$\beta \alpha \alpha \alpha = \alpha \alpha \alpha \beta$	1	-6377.063003		4.909			
$_{\rm LS}$ Co <sup>III</sup> Cat-[C] <sub>n</sub> -[C] <sub>n</sub> -Cat <sub>LS</sub> Co <sup>III</sup>	0	-6377.051979	18.0	0.000			
	I ( <i>n</i>	= 2)		,			
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ-[C] <sub>n</sub> -[C] <sub>n</sub> -SQ <sub>LS</sub> Co <sup>II</sup>	3	-6991.796253	0.0	12.064			
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}$	4	-6991.786625	6.0	20.060			
$_{\rm HS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>HS</sub> Co <sup>II</sup>	5	-6991.777278	11.9	30.057			
	II (n	e = 1)	1	1			
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}$	3	-6606.928851	0.0	12.082			
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>HS</sub> Co <sup>II</sup>	4	-6606.919454	5.9	20.079			
$_{\rm HS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>HS</sub> Co <sup>II</sup>	5	-6606.909993	11.8	30.075			

**Таблица 1.** Спин (*S*), полная энергия (*E*), относительная энергия ( $\Delta E$ ) и значение оператора квадрата спина ( $S^2$ ) в электромерах комплексов I (n = 0, 2) и II (n = 1), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

\* Порядок парамагнитных центров: 1 – Co<sup>II</sup>, 2 – SQ, 3 – SQ, 4 – Co<sup>II</sup>; α соответствует ориентации спинов вверх, β – вниз.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 45 № 6 2019

Электромер	$J_{1-2}$	$J_{1-3}$	$J_{1-4}$	<i>J</i> <sub>2-3</sub>	$J_{2-4}$	$J_{3-4}$
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>LS</sub> Co <sup>II</sup>	535	1	9	-17	1	535
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub> –SQ <sub>HS</sub> Co <sup>II</sup>	570	47	15	-49	-10	-92
$_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}$	-78	1	4	-53	1	-78

**Таблица 2.** Величины параметров обменных взаимодействий между парамагнитными центрами ( $J^*$ , см<sup>-1</sup>) в электромерах комплекса I (n = 0), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)

\* Порядок парамагнитных центров:  $1 - Co^{II}$ , 2 - SQ, 3 - SQ,  $4 - Co^{II}$ .

18.0 ккал/моль (табл. 1), что делает нереализуемыми термически инициированные внутримолекулярные редокс-процессы. Аналогичные результаты получены для соединений I (n = 1) и II (n = 0).

Ранее было показано [30–32], что гептацен (n = 2) – синглетный бирадикал, а присутствие в полициклическом углеводороде терминальных пятичленных колец способствует стабилизации триплетного состояния уже при пяти конденсированных циклах (n = 1). С целью изучения влияния бирадикального характера аценового фрагмента на свойства биядерных комплексов изучены соединения I (n = 2) и II (n = 1).

Электромеры обсуждаемых соединений характеризуются близкими геометрическими параметрами (рис. 2). Удлинение полициклической цепи до гептаценового линкера не сопровождается существенными изменениями энергетических характеристик: в комплексе I (n = 2) ожидается термически-инициированный двухступенчатый СКО (табл. 1). Замена терминальных шестиатомных колец на пятичленные циклы в аценовой линкерной группе также не приводит к переключению механизма магнитной бистабильности металлоцентра: согласно расчетам, соединение II (n = 1) может претерпевать два последовательных СКО перехода.

Электромеры комплексов I (n = 2) и II (n = 1) с бирадикальными линкерами содержат шесть неэквивалентных парамагнитных центров, что делает трудновыполнимым поиск всех (>50) спиновых состояний. В этой связи изучены модельные моноядерные соединения III (n = 2) и IV (n = 1), в которых в зависимости от структуры полициклической цепи и, соответственно, распределения спиновой плотности необходимо локализовать 16 (комплекс III (n = 2)) или 12 (соединение IV (n = 1)) спиновых состояний (рис. 3, табл. 3).

Расчеты показали (табл. 4), что независимо от типа терминальных колец аценовый линкер стабилизируется в виде синглетного бирадикала, демонстрирующего сильное антиферромагнитное

связывание (J < -1200 см<sup>-1</sup>). Как следует из результатов проведенных ранее расчетов [32], энергетическая щель между синглетной (бирадикальной) и триплетной формами не превышает 7 ккал/моль, что будет способствовать переходу ацена в высокоспиновое состояние при облучении светом. Спиновая плотность в гептацене сконцентрирована в центральной части линкера на противолежащих атомах углерода полиароматической цепи (рис. 3). Иное распределение спиновой плотности найдено в комплексе IV (n = 1): парамагнитные центры полициклического фрагмента этого соединения расположены на атомах углерода терминальных пятичленных циклов. Обменные взаимодействия неспаренных электронов семихинонов и ионов металла носят такой же характер, как и в рассмотренных выше соединениях с диамагнитным линкером (табл. 2, 4). В низкоспиновом фрагменте <sub>1.5</sub>Co<sup>II</sup>SQ предсказано сильное ферромагнитное связывание  $(J > 400 \text{ см}^{-1})$ , а спины неспаренных электронов в паре <sub>нs</sub>Co<sup>II</sup>SQ взаимодействуют антиферромагнитно (-150...-180 см<sup>-1</sup>). На основании полученных данных можно заключить, что длина и структура аценового фрагмента биядерных комплексов I и II не оказывают существенного влияния на возможность проявления ими перегруппировок, сопровождающихся переключением спиновых состояний. В то же время бирадикальный линкер способствует появлению дополнительных каналов обмена  $_{LS}Co^{II}-[C]_n$ ,  $_{HS}Co^{II}-[C]_n$ и SQ-[C]<sub>n</sub> (табл. 4), характеристиками которых можно управлять, варьируя угол поворота хинонового кольца относительно полициклической цепи [46].

Таким образом, посредством квантово-химических расчетов (DFT UTPSSh/6-311++G(d,p)) показано, что комплексоообразование тетрадентатных ди-*о*-хиноновых лигандов, включающих аценовые линкерные группы, с соединениями кобальта может приводить к системам, проявляющим термически переключаемые спиновые состояния металлоцентрированных фрагментов и



 $_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}$ 

 $_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n-{\rm SQ}_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}$ 

**Рис. 2.** Оптимизированные геометрии электромеров комплексов I (n = 2) и II (n = 1), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p).

светоуправляемые синглет-триплетные переходы полициклического линкера. Механизм магнитной бистабильности таких комплексов будет определяться природой тетраазамакроциклического лиганда, в то время как магнитное поведение комплекса зависит от структуры аценовой цепи. Варьируемые в широком диапазоне спиновые состояния соединений I (n > 1) и II (n > 0) дают основания рассматривать их в качестве эффективных молекулярных переключателей с магнитной функцией отклика.

Предложенный подход к конструированию биядерных молекул с лигандами, содержащими



**Рис. 3.** Распределение спиновой плотности и схема обменных взаимодействий в электромерах монокатионных комплексов III (n = 2) и IV (n = 1), рассчитанные методом DFT UTPSSh/6-311++G(d,p). Атомы водорода опущены, cutoff = 0.012.

редокс-активные и фотовозбуждаемые фрагменты, позволяет заложить основы структурного дизайна полиспиновых координационных соединений, магнитные свойства которых управляются двумя независимыми внешними источниками. Выбор объектов настоящего исследования основан на анализе существующих методик получения подобных моноядерных *о*-хиноновых комплексов с аценовым фрагментом [28, 29] и биядерных соединений кобальта с тетраазамакроциклическими лигандами [18–20], что позволяет ожидать синтеза исследованных в работе систем.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-1386.2018.3).

Электромер	S	<i>Е</i> <sub>полн</sub> , ат. ед.	$\Delta E$ , ккал/моль	$S^2$
		III $(n = 2)$		
$_{\rm LS}$ Co <sup>II</sup> SQ-[C] <sub>n</sub> -[C] <sub>n</sub>	2	-4304.242415	0.0	6.049
βααα	1	-4304.240163		3.046
αβαα	1	-4304.245173		2.620
ααβα	1	-4304.258210		2.339
αααβ	1	-4304.251347		2.804
αββα	0	-4304.250469		1.212
αβαβ	0	-4304.251247		1.215
ααββ	0	-4304.243191		1.080
$_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n$	3	-4304.232424	6.3	12.045
βααα	0	-4304.234113		2.924
αβαα	2	-4304.238073		6.517
ααβα	2	-4304.250196		6.122
αααβ	2	-4304.244502		6.115
αββα	1	-4304.252272		3.152
αβαβ	1	-4304.252269		3.215
ααββ	1	-4304.239408		3.732
	•	IV(n=1)	! !	
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n$	2	-3919.375659	0.0	6.067
βααα	1	-3919.373404		3.064
αβαα	1	-3919.376365		2.795
$\alpha\alpha\beta\alpha = \alpha\alpha\alpha\beta$	1	-3919.385819		2.500
$\alpha\beta\beta\alpha=\alpha\beta\alpha\beta$	0	-3919.383777		1.483
ααββ	0	-3919.380934		1.681
$_{\rm HS}$ Co <sup>II</sup> SQ–[C] <sub>n</sub> –[C] <sub>n</sub>	3	-3919.365839	6.2	12.064
βααα	0	-3919.367287		2.941
αβαα	2	-3919.374075		6.538
$\alpha\alpha\beta\alpha = \alpha\alpha\alpha\beta$	2	-3919.375752		6.519
$\alpha\beta\beta\alpha=\alpha\beta\alpha\beta$	1	-3919.378008		3.368
ααββ	1	-3919.371366		3.496

**Таблица 3.** Спин (*S*), полная энергия (*E*), относительная энергия ( $\Delta E$ ) и значение оператора квадрата спина ( $S^2$ ) в электромерах комплексов III (n = 2) и IV (n = 1), рассчитанные методом DFT UTPSSh /6-311++*G*(d,p)

\* Порядок парамагнитных центров:  $1 - Co^{II}$ , 2 - SQ,  $3 - [C]_n$ ,  $4 - [C]_n$ ;  $\alpha$  соответствует ориентации спинов вверх,  $\beta$  – вниз.

Таблица 4.	Величины	параметров	обменных	взаимодействий	между	парамагнитными	центрами	$(J^*,$	см <sup>-1</sup> ) в
электромер	ах комплек	$\cos III (n = 2)$	) и IV ( $n = 1$	1), рассчитанные	методо	м DFT UTPSSh/6-	311 + + G(d, p)	))	

	. ,				•				
Электромер	$J_{1-2}$	$J_{1-3}$	$J_{1-4}$	$J_{2-3}$	$J_{2-4}$	$J_{3-4}$			
III $(n = 2)$									
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n$	426	-81	556	-503	82	-1694			
$_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_{\rm n}-[{\rm C}]_{\rm n}$	-183	-160	49	-785	-241	-1832			
IV(n=1)									
$_{\rm LS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n$	610	-123	-123	-388	-388	-1277			
$_{\rm HS}{\rm Co}^{\rm II}{\rm SQ}-[{\rm C}]_n-[{\rm C}]_n$	-154	23	23	-544	-544	-1207			

\* Порядок парамагнитных центров:  $1 - Co^{II}$ , 2 - SQ,  $3 - [C]_n$ ,  $4 - [C]_n$ .

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 45 № 6 2019

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I: Topics in Current Chemistry / Eds Gutlich P., Goodwin H.A. Berlin–Springer, 2004. V. 233. 341 p.
- Buchanan R.M., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4951.
- Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 564 p.
- 4. *Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. //* Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
- 5. Sato O. // Nat. Chem. 2016. V. 8. № 7. P. 644.
- Старикова А.А., Минкин В.И. // Успехи химии. 2018.
  Т. 87. № 11. С. 1049 (Starikova А.А., Minkin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 11. Р. 1049).
- 7. Bally T. // Nat. Chem. 2010. V. 2. № 3. P. 165.
- Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 43. P. 13141.
- 9. Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 17.
- Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
- 11. *Bencinia A., Caneschia A., Carbonera C. et al.* // J. Mol. Struct. 2003. V. 656. № 1–3. P. 141.
- Beni A., Dei A., Laschi S. et al. // Chem. Eur. J. 2008.
  V. 14. № 6. P. 1804.
- Krüger H.-J. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2450.
- 14. Graf M., Wolmershäuser G., Kelm H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 5. P. 950.
- 15. Стариков А.Г., Старикова А.А., Минкин В.И. // Докл. РАН. 2016. Т. 467. № 3. С. 300 (Starikov A.G., Starikova А.А., Minkin V.I. // Dokl. Chem. 2016. V. 467. № 1. Р. 83).
- 16. Starikova A.A., Chegerev M.G., Starikov A.G., Minkin V.I. // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1124. P. 15.
- 17. *Rupp F., Chevalier K., Graf M. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 9. P. 2119.
- Min K.S., DiPasquale A.G., Rheingold A.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 17. P. 6229.
- 19. Teki Y., Shirokoshi M., Kanegawa S., Sato O. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 3761.
- 20. *Madadi A., Itazaki M., Gable R.W. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. P. 4991.
- Anthony J.E. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5028.
- 22. *Bettinger H.F.* // Pure Appl. Chem. 2010. V. 82. № 4. P. 905.
- Anthony J.E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 3. P. 452.
- 24. *Mondal R., Tönshoff C., Khon D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 40. P. 14281.

- Zade S.S., Bendikov M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 24. P. 4012.
- 26. Zuzak R., Dorel R., Kolmer M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10500.
- 27. Shen B., Tatchen J., Sanchez-Garcia E., Bettinger H.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10506.
- 28. *Katayama K., Hirotsu M., Kinoshitaand I., Teki Y. //* Dalton Trans. 2014. V. 43. № 35. P. 13384.
- 29. Katayama K., Hirotsu M., Ito A., Teki Y. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 25. P. 10165.
- 30. *Rudebusch G.E., Zafra J.L., Jorner K. et al.* // Nat. Chem. 2016. V. 8. № 8. P. 753.
- 31. Nakano M., Fukuda K., Champagne B. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 2. P. 1193.
- 32. *Starikova A.A., Minkin V.I.* // Comp. Theor. Chem. 2018. V. 1138. P. 163.
- 33. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 40. P. 17819.
- 34. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 4. С. 195 (Starikova А.А., Starikov А.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. Р. 197. doi 10.1134/ S1070328417040066).
- 35. Минкин В.И., Старикова А.А., Стариков А.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 9. С. 1543 (Minkin V.I., Starikova A.A., Starikov A.G. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. Р. 1543).
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-09. Revision E. 01. Wallingford: Gaussian, 2013.
- 37. *Tao J.M., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 14. P. 146401.
- Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 23. P. 12129.
- 39. Bannwarth A., Schmidt S.O., Peters G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. № 16. P. 2776.
- 40. *Cirera J., Paesani F. //* Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 15. P. 8194.
- Старикова А.А., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 229 (Starikova А.А. Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. Р. 483. doi 10.1134/S1070328418080079).
- Стариков А.Г., Старикова А.А., Чегерев М.Г., Минкин В.И. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 2. С. 92 (Starikov A.G., Starikova А.А., Chegerev M.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 2. Р. 105. doi 10.1134/S1070328419020088).
- 43. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 10. P. 5737.
- 44. *Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. № 1–3. P. 343.
- 45. Chemcraft. Version 1.7. 2013: http://www.chemcraftprog.com.
- 46. *Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 44. P. 15948.