

ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА(II) С РЕКОРДНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПО ДАННЫМ ПАРАМАГНИТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 2021 г. Я. А. Панкратова^{1,2}, Ю. В. Нелюбина¹, В. В. Новиков¹, А. А. Павлов¹, *

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: pavlov@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Получен и охарактеризован тетраэдрический комплекс кобальта(II) $[\text{CoL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ (I), где L – 1,2-бис(метансульфонамидо)бензол, проявляющий свойства мономолекулярного магнита. С помощью парамагнитной спектроскопии ЯМР определены параметры электронной структуры комплекса I, полностью воспроизводящие результаты менее доступных методов исследования мономолекулярных магнитов. Оцененное для I значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{\text{акс}} = 34.5 \times 10^{-32} \text{ м}^3$ при 20°C) является рекордным среди всех комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР, что открывает широкие возможности для использования комплекса I в качестве парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры для медицинской диагностики. Полученные данные также свидетельствуют о преимуществах парамагнитной спектроскопии ЯМР как метода исследования магнитных свойств и электронной структуры высокоанизотропных комплексов переходных металлов – предшественников многих функциональных материалов.

Ключевые слова: комплексы кобальта(II), магнитная анизотропия, спектроскопия ЯМР, парамагнитные соединения, мономолекулярные магниты

DOI: 10.31857/S0132344X20120051

Парамагнитные комплексы металлов, демонстрирующие высокую магнитную анизотропию, имеют ряд перспективных практических применений в областях молекулярной электроники [1], магнитно-резонансной томографии (МРТ) [2] и структурной биологии [3]. Благодаря своим свойствам некоторые из этих комплексов, испытывая воздействие внешнего постоянного магнитного поля, могут сохранять приобретенную в поле намагниченность на молекулярном уровне, т.е. вести себя подобно классическим магнитам [4, 5]. Такие соединения, которые принято называть мономолекулярными магнитами (МММ), в будущем могут лечь в основу устройств хранения информации на молекулярном уровне [6]. Подобное поведение МММ объясняется значительной магнитной анизотропией, приводящей к расщеплению электронных уровней (так называемое расщепление в нулевом поле). В результате релаксация намагниченности связана с преодолением энергетического барьера (1):

$$U = DS^2, \quad (1a)$$

$$U = D\left(S^2 - \frac{1}{4}\right), \quad (16)$$

где D – энергия расщепления в нулевом поле, S – полный электронный спин.

В случае, если барьер U оказывается много больше тепловой энергии kT , наблюдается длительное сохранение намагниченности при условии отсутствия побочных механизмов (таких как квантовое туннелирование, прямой и Рамановский механизмы) (2):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (2)$$

где τ – время релаксации намагниченности.

На данный момент существует большое разнообразие методов изучения МММ, главный из которых – магнитометрия. Указанный метод в динамической вариации (в переменном магнитном поле) позволяет напрямую оценить времена релаксации намагниченности, а моделирование данных магнитометрии в постоянном поле дает возмож-

ность более подробно изучить причины наблюдаемых свойств путем нахождения параметров электронной структуры (g -тензора, тензора расщепления в нулевом поле и др.). Однако процесс определения этих параметров подразумевает моделирование экспериментальных данных некоторой моделью, которая не всегда оказывается уникальной, что может приводить к избыточной параметризации модели и, как следствие, к искаженным результатам. Комбинирование разных методов изучения электронной структуры парамагнитных комплексов металлов, таких как оптическая спектроскопия [7], магнитный круговой дихроизм [8] или спектроскопия ЭПР [9], позволяет получить более достоверные результаты [10, 11].

Спектроскопия ЯМР, традиционно используемая для установления строения диамагнитных соединений, редко применяется для исследования парамагнитных координационных комплексов ввиду сложности регистрации и интерпретации данных. Однако в последние годы подходы спектроскопии ЯМР для исследования магнитных свойств и электронной структуры именно таких соединений активно развиваются нами [12] и другими научными группами [13–16].

В настоящей работе мы синтезировали тетраэдрический комплекс кобальта(II) $[\text{CoL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ (**I**), где **L** — 1,2-бис(метансульфонамидо)бензол (схема 1), проявляющий свойства МММ [17]. Указанный комплекс выделен в чистом виде, а его состав и строение однозначно подтверждены данными спектроскопии ЯМР и РСА.

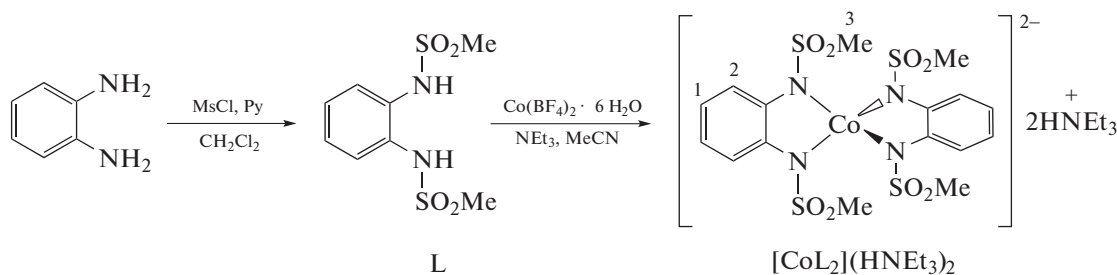


Схема 1.

Методом парамагнитной спектроскопии ЯМР определены параметры электронной структуры **I**, которые хорошо согласуются с результатами других методов исследования, полученными ранее. Оцененное значение аксиальной анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{\text{акс}} = 34.5 \times 10^{-32} \text{ м}^3$ при 20°C) для комплекса **I** рекордное среди всех комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР. Это открывает широкие возможности для его использования в качестве сдвигающего агента или даже сенсора температуры в МРТ, а также в качестве парамагнитной метки для исследования пространственной структуры биологических макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса **I** и лиганда **L** проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Элементный анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез лиганда L проводили по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [18]. К кипящему раствору *o*-фенилендиамин (200 мг, 1.85 ммоль) в хлористом метиле (4 мл) по каплям добавляли раствор смеси пиридина (0.4 мл,

5.55 ммоль) и метансульфонилхлорида (0.3 мл, 4.07 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 3.5 ч, затем медленно охлаждали в течение 12 ч. Образовавшийся светло-розовый осадок отфильтровывали, промывали хлористым метилом, остатки растворителя удаляли на масляном насосе. Выход светло-розового мелкокристаллического продукта 228 мг (35%).

ЯМР ^1H (CD_3CN , 300.15 МГц, 18°C , δ , м.д.): 2.98 (с., 6H, Me), 7.33 (м., 2H, Ar–H), 7.49 (м., 2H, Ar–H), 7.57 (уш.с., 2H, NH).

Синтез $[\text{CoL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ (I**)** проводили по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [17]. К суспензии **L** (124 мг, 0.47 ммоль) в ацетонитриле (3 мл) добавляли триэтиламин (130 мкл, 1.88 ммоль). Через 2 мин к полученному раствору добавляли раствор $[\text{Co}(\text{BF}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (80 мг, 0.23 ммоль) в ацетонитриле (0.5 мл). Образовавшийся фиолетовый раствор оставляли на ночь при интенсивном перемешивании. После окончания реакции к реакционной смеси добавляли толуол (4 мл) и продукт кристаллизовали при пониженной температуре (4°C). Вывод малинового кристаллического продукта 45 мг (26%).

ЯМР ^1H (CD_3CN , 600.22 МГц, 18°C , δ , м.д.): 112.37 (уш.с., 4H, 2), 86.41 (уш.с., 4H, 1), -7.10

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры [CoL₂](HNEt₃)₂

Параметр	Значение
<i>M</i>	787.92
<i>T</i> , К	120
Сингония	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	12.1858(6)
<i>b</i> , Å	16.0022(8)
<i>c</i> , Å	18.3286(9)
<i>V</i> , Å ³	3574.1(3)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.464
μ, см ⁻¹	7.69
<i>F</i> (000)	1668
2θ _{max} , град	60
Число измеренных отражений	38 231
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	10 870 (0.0740)
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8726
Количество уточняемых параметров	434
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0439, 0.0826
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.0623, 0.0900
GOOF	0.997
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.411/−0.339

(уш.с., 18H, CH₃(Et)), −8.24 (уш.с., 12H, CH₂(Et)), −30.41 (уш.с., 12H, 3), −37.02 (уш.с., 2H, NH).

Найдено, %: С 46.24; Н 6.61; N 10.63.

Для C₂₈H₅₂N₆O₈S₄Co

вычислено, %: С 46.28, Н 6.65, N 10.67.

Спектры ЯМР регистрировали для растворов в ацетонитриле-d₃ на спектрометрах Bruker Avance 300 и 600 (Ларморова частота по протонам 300.15 и 600.22 МГц соответственно). Значения химических сдвигов (δ, м.д.) в спектрах ЯМР определяли относительно остаточного сигнала растворителя (ЯМР ¹H 1.94 м.д.). Спектры комплекса I регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра 300 м.д., время регистрации 0.5 с, длительность релаксационной задержки 0.5 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 32. Для повышения соотношения сигнал/шум полученные спады свободной индукции обрабатывали путем экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 7 Гц.

РСА I проведен на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (MoK_α-излучение, графитовый монокроматор, ω-сканирование). Структура рас-

шифрована с использованием программы ShelXT [19] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [20] в анизотропном приближении по *F*_{hkl}². Атомы водорода NH-групп локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1995722; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Квантово-химические расчеты для комплекса I проводили с помощью программного пакета ORCA, v. 4 [21] в рамках теории функционала плотности (DFT) [22]. Геометрию комплекса оптимизировали без наложения симметричных ограничений с использованием негибридного функционала PBE [23] и базисного набора def2-TZVP [24]. В качестве начального приближения использовали его структуру, установленную при помощи PCA. Эффекты сольватации учитывали в рамках модели CPCM программного пакета ORCA, v. 4. В качестве растворителя выбирали ацетонитрил, в рас-

творе которого регистрировали спектры ЯМР. На основе полученной геометрии комплекса рассчитывали значения g -тензора и констант сверхтонкого взаимодействия для протонов с использованием гибридного функционала PBE0 [25] и базисного набора def2-TZVP [24]. Далее рассчитывали величины контактного сдвига по следующему выражению:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{A g_{\text{изо}} \mu_B S(S+1)}{\hbar 3\gamma_I kT}, \quad (3)$$

где $g_{\text{изо}}$ — изотропное значение электронного g -тензора, μ_B — магнетон Бора, $\hbar$ — постоянная Планка, γ_I — гиромагнитное отношение для протона, k — постоянная Больцмана, S — спиновое квантовое число, равное 3/2 для высокоспиновых комплексов кобальта(II), T — температура. Размерности всех величин выражены в системе СИ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс $[\text{CoL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ (I) получали с умеренным выходом по оптимизированной методике, ранее опубликованной в [17] (схема 1), при комнатной температуре. При попытках кристаллизовать его из реакционной смеси диэтиловым эфиром происходило формирование осадка в виде масла серого цвета. Однако смешивание одной части реакционной смеси с одной частью толуола с последующим выдерживанием полученного раствора в течение 48 ч при температуре 4°C приводило к образованию крупных малиновых монокристаллов (1–2 мм) комплекса I, природа которого однозначно подтверждена результатами РСА (рис. 1). Согласно полученным данным, молекулярная и кристаллическая структура I при 120 К (см. Экспериментальную часть) близко воспроизводит установленную ранее [17] при 100 К. В ней анионный комплекс $[\text{CoL}_2]^{2-}$ связан с двумя

катионами HNEt_3^+ за счет N–H...O водородных связей (N...O 2.829(4) и 2.725(4) Å, NHO 160.3(2)° и 160.7(2)°), образованных атомами кислорода его двух SO_2 -групп. В комплексе I ион кобальта(II) находится в высокоспиновом состоянии в окружении четырех атомов азота двух лигандов (Co–N 2.004(3)–2.018(3) Å), формирующих вокруг него практически идеальное тетраэдрическое окружение. Количественно его можно охарактеризовать при помощи так называемых “мер симметрии” (или continuous symmetry measures в англоязычной литературе [26]), описывающих отклонение формы координационного полиэдра CoN_4 от идеального тетраэдра S(T-4). Чем это значение меньше, тем лучше форма полиэдра описывается указанным многогранником. В случае исследуемого комплекса I соответствующее значение S(T-4), оцененное на основе рентгенодифракционных данных при 120 К, составляет

6.268. Для сравнения величина отклонения от идеального плоского квадрата S(SP-4) (так называемая плоскоквадратная “мера симметрии”) достигает 23.219, что указывает на тетраэдрическое окружение иона кобальта(II) в комплексе I.

Для определения состава и строения комплекса I в растворе, а также описания его магнитных свойств и, соответственно, его потенциала в качестве сдвигающего агента в МРТ или парамагнитной метки для структурной биологии мы использовали спектроскопию ЯМР. Одним из традиционных способов изучения парамагнитных соединений при помощи спектроскопии ЯМР является метод Эванса [27]. В основе этого метода лежит эффект сдвига положения резонанса в спектре ЯМР любого ядра, находящегося в растворе парамагнитного вещества. Как правило, выбираются ядра, принадлежащие молекулам растворителя или соединения сравнения, специально добавленного в раствор. Величина наблюдаемого сдвига пропорциональна изотропному значению магнитной восприимчивости (χ_M) изучаемого парамагнитного комплекса:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f m} - \chi_M^{\text{диа}}, \quad (4)$$

$$\chi_{\text{изо}} = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3, \quad (5)$$

где $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ — параллельная и перпендикулярная компоненты тензора χ .

Вместе с тем ядра, входящие в состав парамагнитного комплекса, демонстрируют больший сдвиг в спектрах ЯМР, который принято называть парамагнитным ($\delta_{\text{пар}}$):

$$\delta_{\text{общ}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{пар}} = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{к}} + \delta_{\text{пк}}, \quad (6)$$

где $\delta_{\text{общ}}$ и $\delta_{\text{диа}}$ — наблюдаемый химический сдвиг и его диамагнитная часть, обусловленная экранированием спаренных электронов.

Сдвиг $\delta_{\text{пар}}$, в свою очередь, принято разделять на контактный ($\delta_{\text{к}}$), обусловленный наличием спиновой плотности на ядре, и псевдоконтактный ($\delta_{\text{пк}}$). Поскольку экспериментально определить распределение спиновой плотности в молекуле весьма затруднительно, величину контактного сдвига обычно рассчитывают методами квантовой химии. Так как в основе псевдоконтактного сдвига лежит дипольное взаимодействие магнитных моментов ядра и неспаренного электрона, величина этого сдвига зависит от взаимного расположения взаимодействующих частиц. В качестве центра локализации неспаренных электронов выбирают парамагнитный ион, а координаты ядер определяют по данным РСА и/или квантово-химического расчета с оптимизацией геометрии молекулы.

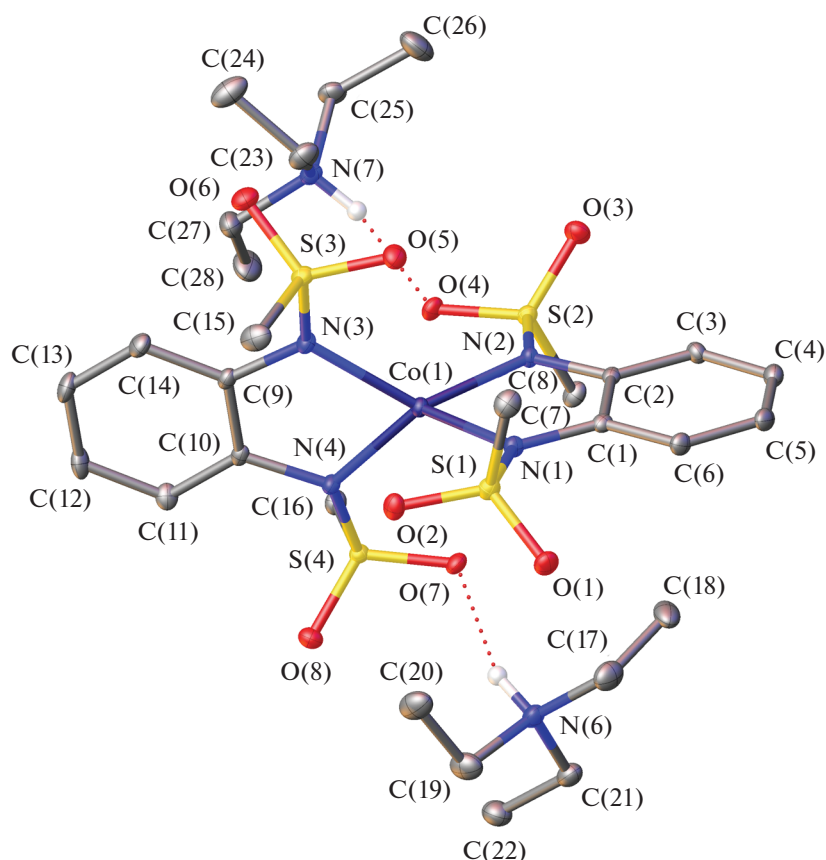


Рис. 1. Общий вид комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода за исключением принадлежащих NH группам не показаны.

$$\delta_{\text{пк}} = \frac{1}{12\pi r^3} [\Delta\chi_{\text{акс}} (3\cos^2\theta - 1)], \quad (7)$$

где r и θ — полярные координаты ядра.

Аксиальная анизотропия магнитной восприимчивости, выражаемая как разница между собственными значениями соответствующего тензора ($\Delta\chi_{\text{акс}} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$), является важной характеристикой электронной структуры молекулы. Во-первых, величина анизотропии сама по себе характеризует перспективность соединения в качестве парамагнитной метки и сдвигающего агента или сенсора температуры в МРТ, поскольку для этих целей наиболее целесообразно выбирать системы с наибольшей анизотропией. Во-вторых, анизотропия $\Delta\chi_{\text{акс}}$ вместе с изотропным значением $\chi_{\text{изо}}$, которое может быть получено методом Эванса, полностью характеризует тензор магнитной восприимчивости χ , который непосредственно связан с электронными уровнями энергии через уравнение ван-Флека:

$$\chi_a = \frac{N_A k T}{10} \frac{\partial^2}{\partial B_a^2} \ln \left(\sum_i e^{-\frac{\psi_i \hat{\mathcal{H}} \psi_i}{k T}} \right), \quad (8)$$

где $a = \parallel$ или $\perp$ (параллельная или перпендикулярная компонента тензора); $\hat{\mathcal{H}}$ — спин-гамильтониан (оператор энергии магнитных взаимодействий), выражаемый следующим уравнением:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{D}{\hbar} \left(S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} g B \hat{S}, \quad (9)$$

где D — энергия расщепления в нулевом поле.

Для выбранного нами комплекса кобальта I спектры ЯМР ^1H регистрировали в диапазоне 235–345 К (рис. 2). Наблюдаемые значения химического сдвига для ядер 1 и 2 (соответствующая нумерация приведена на схеме 1) моделировали уравнениями (6) и (7). В качестве $\delta_{\text{диа}}$ использовали спектры ЯМР для свободного лиганда L, $\delta_{\text{к}}$ рассчитывали методами квантовой химии (см. Экспериментальную часть). Для всех температур было достигнуто отличное совпадение экспериментальных сдвигов ядер 1 и 2 с расчетными (рис. 3), характеризующее высоким значением критерия $R^2 > 0.99$, что позволило получить достоверные значения анизотропии магнитной восприимчивости ($\Delta\chi_{\text{акс}}$). Сходимость экспериментальных сдвигов с расчетными для протонов метильной группы

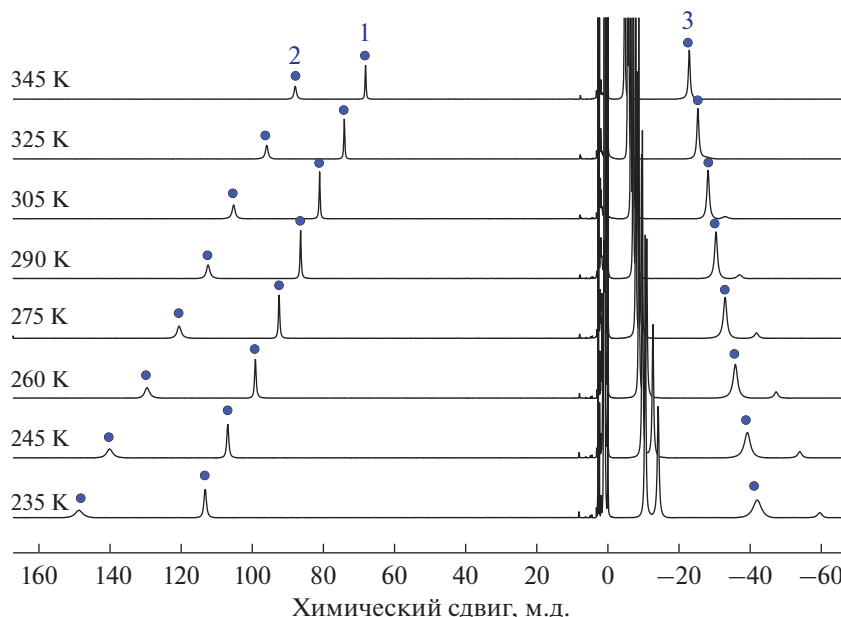


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H комплекса I (600.22 МГц, CD_3CN) в температурном диапазоне 235–345 К. Нумерация ядер приведена на схеме 1.

ожидаемо оказалась несколько хуже. Подобное расхождение, которое обсуждалось ранее [28, 29], связано с конформационной лабильностью координационных соединений в растворе. При комнатной температуре соответствующее значение $\Delta\chi_{\text{акс}}$ для комплекса I составило $34.5 \times 10^{-32} \text{ м}^3$, что является абсолютным рекордом среди комплексов переходных металлов, изученных методом

ЯМР. В частности, для большинства комплексов кобальта(II) — наиболее анизотропного иона переходных металлов — это значение лежит в интервале $3\text{--}7 \times 10^{-32} \text{ м}^3$ [30], для наиболее анизотропных комплексов, известных к настоящему моменту, оно достигает $20\text{--}25 \times 10^{-32} \text{ м}^3$ [31]. Столь большая магнитная анизотропия позволяет рассматривать комплекс I в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии или сдвигающего агента и даже сенсора температуры в МРТ. Это связано с тем, что большая магнитная анизотропия парамагнитного соединения приводит к появлению более сильных парамагнитных сдвигов в спектре ЯМР, что позволяет исследовать макромолекулы большего размера и легче детектировать сигнал в МРТ даже при низкой концентрации агента, а в случае сенсора — более точно определять температуру *in vivo*. При этом следует заметить, что многие магнитно-анизотропные комплексы химически нестабильны в растворе. Однако при использовании спектроскопии ЯМР химическая стабильность комплекса в данном фазовом состоянии подтверждается де-факто, что является важным преимуществом метода.

Применение метода Эванса позволило найти изотропное значение магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{изо}}$) для комплекса I в диапазоне 235–345 К. Полученные данные моделировали уравнением ван-Флека (8) вместе с температурной зависимостью анизотропии магнитной восприимчивости $\Delta\chi_{\text{акс}}$ с применением спин-гамильтониана (9), что дало следующие параметры электронной струк-

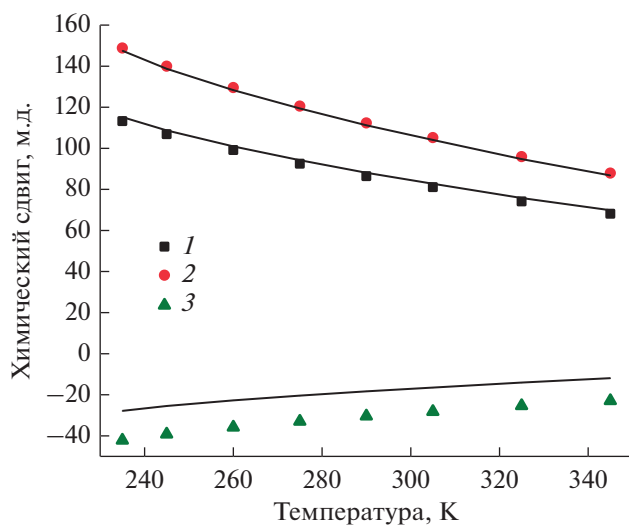


Рис. 3. Температурная зависимость химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H для ядер 1–3 комплекса I (600.22 МГц, CD_3CN). Экспериментальные значения показаны точками, расчетные — сплошными линиями.

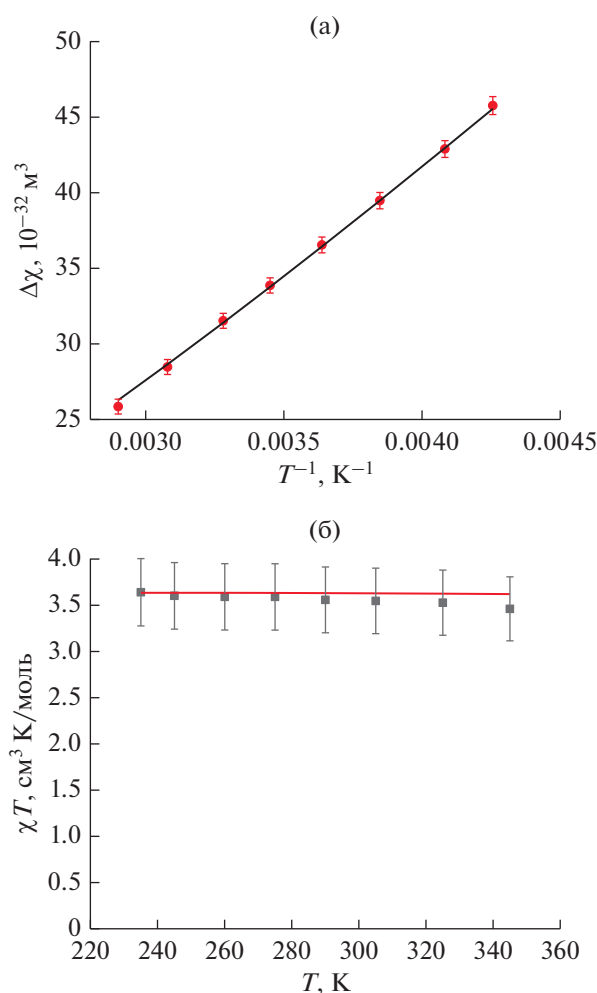


Рис. 4. Температурная зависимость $\Delta\chi_{\text{акс}}$ для комплекса I (а) и его температурная зависимость $\chi_{\text{изо}}$, полученная методом Эванса (б). Сплошные линии соответствуют одновременному моделированию данных спин-гамильтонианом с параметрами $g_{\perp} = 2.49$, $g_{\parallel} = 3.13$, $D = -140 \text{ cm}^{-1}$.

туры: $g_{\perp} = 2.49 \pm 0.07$, $g_{\parallel} = 3.13 \pm 0.10$, $D = -140 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4). Указанный разброс значений вызван как недостаточной высокой точностью квантово-химического расчета контактных сдвигов, так и погрешностью измерения методом Эванса [32, 33]. Полученные значения находятся в соответствии со значением энергии второго Крамерсова дублета 230 cm^{-1} , оцененного по данным дальней ИК-спектроскопии в магнитном поле [17], что соответствует энергии расщепления в нулевом поле $|D| = 115 \text{ cm}^{-1}$.

Таким образом, мы синтезировали тетраэдрический комплекс кобальта(II) (I), проявляющий свойства мономолекулярного магнита. Структура комплекса I подтверждена методом РСА, а при помощи парамагнитной спектроскопии ЯМР изучены его магнитные свойства в растворе. В частности, значение $\Delta\chi_{\text{акс}}$ при комнатной температуре

для него составила $34.5 \times 10^{-32} \text{ M}^3$, что является рекордным среди всех известных комплексов переходных металлов, изученных методом ЯМР. Это позволяет рассматривать комплекс I в качестве перспективной парамагнитной метки для структурной биологии, а также сдвигающего агента и сенсора температуры в МРТ. Значения изотропной магнитной восприимчивости, измеренные параллельно методом Эванса, вместе с анизотропией магнитной восприимчивости, оцененной в ходе анализа наблюдаемых химических сдвигов в спектрах ЯМР, были смоделированы уравнением Ван-Флека в рамках формализма спин-гамильтониана. Полученные параметры электронной структуры ($g_{\perp} = 2.49 \pm 0.07$, $g_{\parallel} = 3.13 \pm 0.10$, $D = -140 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$) находятся в полном соответствии с данными менее доступных методов исследования мономолекулярных магнитов, таких как дальняя ИК-спектроскопия в магнитном поле и магнитный круговой дихроизм. Полученные результаты также демонстрируют перспективность парамагнитной спектроскопии ЯМР как метода исследования магнитных свойств и электронной структуры высоко-анизотропных комплексов переходных металлов, являющихся предшественниками многих функциональных материалов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-00113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winpenny R.E. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 42. P. 7992.
2. Sinharay S., Pagel M.D. // *Ann. Rev. Anal. Chem.* 2016. V. 9. P. 95.
3. Yagi H., Pilla K.B., Maleckis A. et al. // *Structure*. 2013. V. 21. № 6. P. 883.
4. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A. et al. // *Nature*. 1993. V. 365. № 6442. P. 141.
5. Sessoli R., Powell A.K. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328.
6. Frost J. M., Harriman K. L., Murugesu M. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 4. P. 2470.
7. Chia Y., Tay M. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 35. P. 13159.

8. *Larrabee J.A., Alessi C.M., Asiedu E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 18. P. 4182.
9. *Palacios M.A., Nehrkorn J., Suturina E.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 48. P. 11649.
10. *Ishikawa N.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 30. P. 5831.
11. *Pavlov A.A., Nehrkorn J., Pankratova Y.A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 16. P. 8201.
12. *Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
13. *Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 18. P. 9258.
14. *Damjanovic M., Katoh K., Yamashita M., Enders M.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 38. P. 14349.
15. *Hiller M., Krieg S., Ishikawa N., Enders M.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 15285.
16. *Suturina E.A., Mason K., Botta M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 8400.
17. *Rechkemmer Y., Breitgoff F.D., Van Der Meer M. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 1.
18. *Wu Z., Wen K., Zhang J., Zhang W.* // Org. Lett. 2017. V. 19. № 11. P. 2813.
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
20. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
21. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. № 1. P. e1327.
22. *Runge E., Gross E.K.U.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 12. P. 997.
23. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
24. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
25. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
26. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
27. *Schubert E.M.* // J. Chem. Educ. 1992. V. 69. № 1. P. 62.
28. *Comba P., Enders M., Großhauser M. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 1. P. 138.
29. *Damjanović M., Samuel P.P., Roesky H.W., Enders M.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 16. P. 5159.
30. *Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Pierattelli R.* // Chem-BioChem. 2005. V. 6. № 9. P. 1536.
31. *Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5. P. 4941.
32. *Ostfeld D., Cohen I.A.* // J. Chem. Educ. 1972. V. 49. № 12. P. 829.
33. *Yatsunyk L.A., Walker F.A.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 2. P. 757.