

УДК 541.49+541.139

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИ- И ПОЛИЯДЕРНЫХ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИМАТОВ Cu(II) И Ni(II)

© 2022 г. В. В. Луков¹, *, Ю. П. Туполова¹, И. Н. Щербаков¹, Л. Д. Попов¹, К. Б. Гишко¹, В. А. Четверикова¹

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

*e-mail: vlukov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2021 г.

После доработки 08.05.2021 г.

Принята к публикации 01.07.2021 г.

В настоящем обзоре предпринята попытка изложить возможности магнетохимического метода при описании строения и свойств би- и полиядерных металлхелатов на основе координационных соединений с ограниченным по типам числом лигандных систем, главным образом оксимсодержащих азометинов и их аналогов. Систематизированы известные литературные данные для би- и полиядерных комплексов меди(II) и никеля(II), парамагнитные центры которых связаны как внутри-, так и межмолекулярным обменным взаимодействием. В рамках ограниченного анализа рассмотрены основные типы и механизмы обменных взаимодействий, выявлены некоторые электронные и геометрические факторы, оказывающие определяющее влияние на магнитные свойства би- и полиядерных комплексов меди(II) и никеля(II) с оксиматными лигандами. Рассмотрена взаимосвязь между особенностями электронного и геометрического строения комплексов и характером обменных эффектов, сделана попытка систематизации магнетоструктурных корреляций в обсуждаемых соединениях, представляющих собой важные модельные объекты при разработке стратегии направленного дизайна одно-, двух- и трехмерных магнитно-упорядоченных структур.

Ключевые слова: оксимсодержащие азометины, обменно-связанные комплексы, магнетоструктурные корреляции, обменные параметры

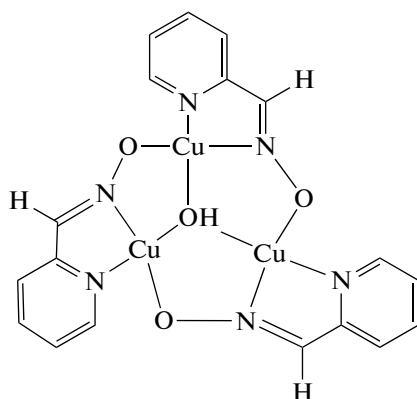
DOI: 10.31857/S0132344X22020037

Обменно-связанные комплексы, в которых спин-спиновое взаимодействие между парамагнитными ионами металлов транслируется через мостиковые фрагменты различного состава и структуры, уже не одно десятилетие являются одними из наиболее изучаемых объектов у исследователей, занимающихся направленным поиском новых магнитоактивных материалов, проявляющих также нетривиальные фотохимические и биохимические свойства, в первую очередь, в отношении их определяющей роли в процессе биосинтеза белковых молекул [1–11]. При этом оксимсодержащие лиганды играют одну из главных ролей в этом отношении, начиная с пионерских работ Чугаева, впервые использовавшего диметилглиоксим как аналитический реагент на ионы никеля. Сочетание, с одной стороны, высокой устойчивости оксимов, а с другой — их выраженной реакционной способности, обусловило широкое применение данных соединений в качестве биохимических моделей, объектов металлоорганической химии и химической практики получения материалов с ценными техноло-

гическими свойствами [12–22]. Как будет показано ниже, наличие свободной ОН-группы в большинстве оксимсодержащих металлохелатов дает потенциальную возможность самосборки макромолекулярных архитектур, формирование которых может играть определяющую роль в управлении их оптическими, электронными и магнитными свойствами [8, 9, 23, 24]. Кроме этого, координационная химия оксимсодержащих лигандов в последние годы представляется весьма привлекательной областью исследований вследствие способности таких систем стабилизировать определенные степени окисления многих металлов, образовывать селективные реагенты и катализаторы кислородной активации, соединения с интересными оптическими свойствами [25–27]. С медицинской точки зрения известно, что различные оксимсодержащие лиганды и их металлокомплексы показали выраженную биологическую активность как хелатирующие терапевтические препараты, ингибиторы патологического ферментативного катализа, важные промежуточные звенья в биосинте-

зе оксидов азота [28, 29], антибактериальные и антиопухолевые препараты [30, 31], фунгициды [32], бактерициды [33], антиокислители [34].

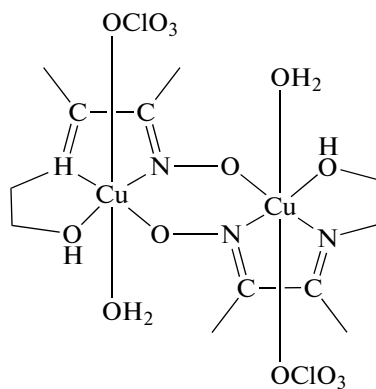
В настоящем обзоре основное внимание будет сконцентрировано на анализе публикаций, посвященных исследованию би- и полиядерных комплексов с оксимсодержащими лигандами, причем основной акцент сделан в отношении магнитных свойств комплексов. Обсуждение подробно сконцентрировано на таких системах, в которых либо уже реализованы важные магнетоструктурные корреляции, либо где такая предполагаемая работа будет иметь особую ценность.



(I)

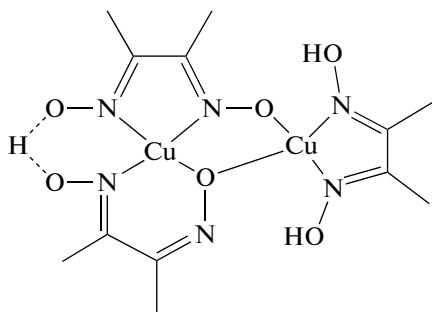
ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БИ- И ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С ОКСИМАТНЫМ МОСТИКОМ

Следует отметить, что оксимсодержащие лиганды, образующие би- и полиядерные металлхелаты меди(II), в большинстве случаев способствуют проявлению выраженного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. При этом для ряда соединений даже при комнатной температуре реализуется полное спиновое спаривание, что впервые было отмечено для трехядерного комплекса с пиридин-2-альдоксимом состава $[Cu_3(L)_3(OH)SO_4]$ типа I [35].



(II)

Первый диамагнитный биядерный комплекс меди(II) типа II состава $[Cu_2(HL)_2(H_2O)_2(ClO_4)_2]$ с обменом через оксиматные мостики был описан в работе [36]. Уникальная особенность NO-группы оксиматных лигандов способствовать существенному антиферромагнитному взаимодействию независимо от того, реализуется ли связывание парамагнитных центров через атомы азота и кислорода или только через атом кислорода, была также продемонстрирована для тетраядерного металлхелата, включающего биядерные фрагменты типа III, для которых величина обменного параметра $J = -475 \text{ см}^{-1}$ [37, 38].



(III)

Считается, что сила спин-спинового взаимодействия в комплексах металлов зависит от длин

связей N—O и C=N оксимного фрагмента лиганда; последнее обстоятельство служит, по мнению авторов, надежным аргументом в пользу того, что π-обменный механизм не является основным в плане трансляции магнитного взаимодействия. Данное положение будет ниже рассмотрено на примере последних результатов исследования оксиматных комплексов меди(II). Кроме того, биядерные оксиматные комплексы меди(II) в соответствии с характером и силой обменных эффектов могут быть разделены на две группы:

а) системы с выраженным обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, приводящим к диамагнетизму комплексов уже при комнатной температуре вне зависимости от того, является ли обменный фрагмент $Cu_2(NO)_2$ планарным;

б) системы с очень слабым ферро- или антиферромагнитным обменом, характеризующиеся существенным искажением мостикового оксиматного фрагмента, в этом случае важные магнетоструктурные корреляции были выявлены на основании квантово-химических расчетов в рамках расширенного метода Хюккеля [39].

При этом следует также отметить практическую независимость выраженного антиферромагнетизма комплексов от величин углов между плоскостями координационных узлов металлхе-

латов меди(II), что согласуется, по мнению авторов [40], с доминирующим характером обмена по системе σ -, а не π -связей, поскольку в последнем случае такая зависимость имела бы выраженный характер. Считается, что основным состоянием ионов меди в данном случае является состояние $d_{x^2-y^2}$; данное обстоятельство с учетом σ -характера обмена приводит к эффективному перекрыва-

нию указанных магнитных орбиталей с МО оксиматного мостика (sp^2 -гибридизация атомов азота и кислорода). Таким образом, с учетом ориентации магнитных орбиталей ионов меди в биядерном комплексе с оксиматным мостиком (схема 1), разрешенный по симметрии канал обмена имеет вид $d_{x^2-y^2} \parallel \sigma_{SP}^2(NO) \parallel d_{x^2-y^2}$ [41].

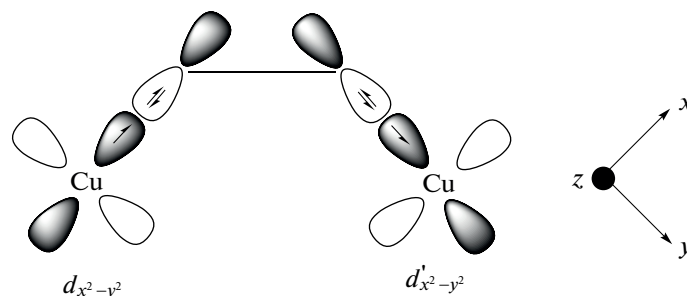


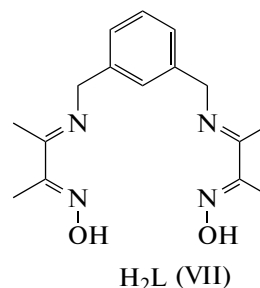
Схема 1.

Констатируется, что участие оксиматного мостика в *син*- или *анти*-конфигурациях, а также при координации только через атом кислорода всегда должно приводить к выраженному обменному взаимодействию антиферромагнитного типа. Вместе с тем даже при весьма значительных величинах параметров обменного антиферромагнитного взаимодействия небольшие структурные вариации близких по строению и идентичных по каналам трансляции обмена комплексов могут приводить к заметным изменениям этих величин. Примером являются результаты магнетохимического анализа обменно-связанных металлхелатов меди на основе двух лигандных систем – продуктов конденсации моногидразона диацетилмонооксима с 4-метилимидазол-5-карбоксальдегидом (H_2L) или 1-метилимидазол-2-карбоксальдегидом (H_2L') [42]. Строение комплексов $[Cu_2L_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (IV), $[Cu_2L'_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (V), $[Cu_2L'_2(NO_3)(H_2O)](NO_3) \cdot 0.5H_2O$ (VI) приведено на рис. 1.

Величины обменных параметров J составляют -718 , -795 и -880 см^{-1} для IV, V и VI соответственно. Как полагают авторы данной работы, антиферромагнитное обменное взаимодействие должно быть несколько более выраженным для IV, нежели для V, однако наличие водородной связи между молекулой H_2O и ионом ClO_4^- , отсутствующее в V, снижает соответствующее значение параметра J , что хорошо согласуется с полученными ранее результатами [43–46] и с данными РСА [47, 48]. Относительно значения $J = -880 \text{ см}^{-1}$ авторы [42] отмечают, что оно носит исключительно ориентировочный характер вследствие

наличия в данном соединении достаточно большого количества парамагнитной примеси [49].

Как уже отмечалось нами ранее [50], межмолекулярные нековалентные взаимодействия, определяющие молекулярную упаковку функциональных наноразмерных материалов, могут рассматриваться в качестве основной “движущей силы” создания или средства управления магнитным обменным взаимодействием в супрамолекулярных архитектурах. В частности, реализация водородных связей, катион-анионные, π - π - и ван-дер-ваальсовы взаимодействия между отдельными молекулами могут быть направлены для формирования каналов обменного взаимодействия, величина которого может быть predetermined как по знаку, так и по абсолютному значению [51, 52]. В цитируемых ниже работах отмечается, что указанные взаимодействия в ряде случаев могут быть столь же и даже более эффективными в формировании различных типов обмена, как и традиционные ковалентные взаимодействия, определяющие внутримолекулярный характер магнитного взаимодействия. Так, авторы [53–55] отмечают, что удобными лигандами для синтеза супрамолекулярных комплексов являются диоксиматные системы типа VII (H_2L).



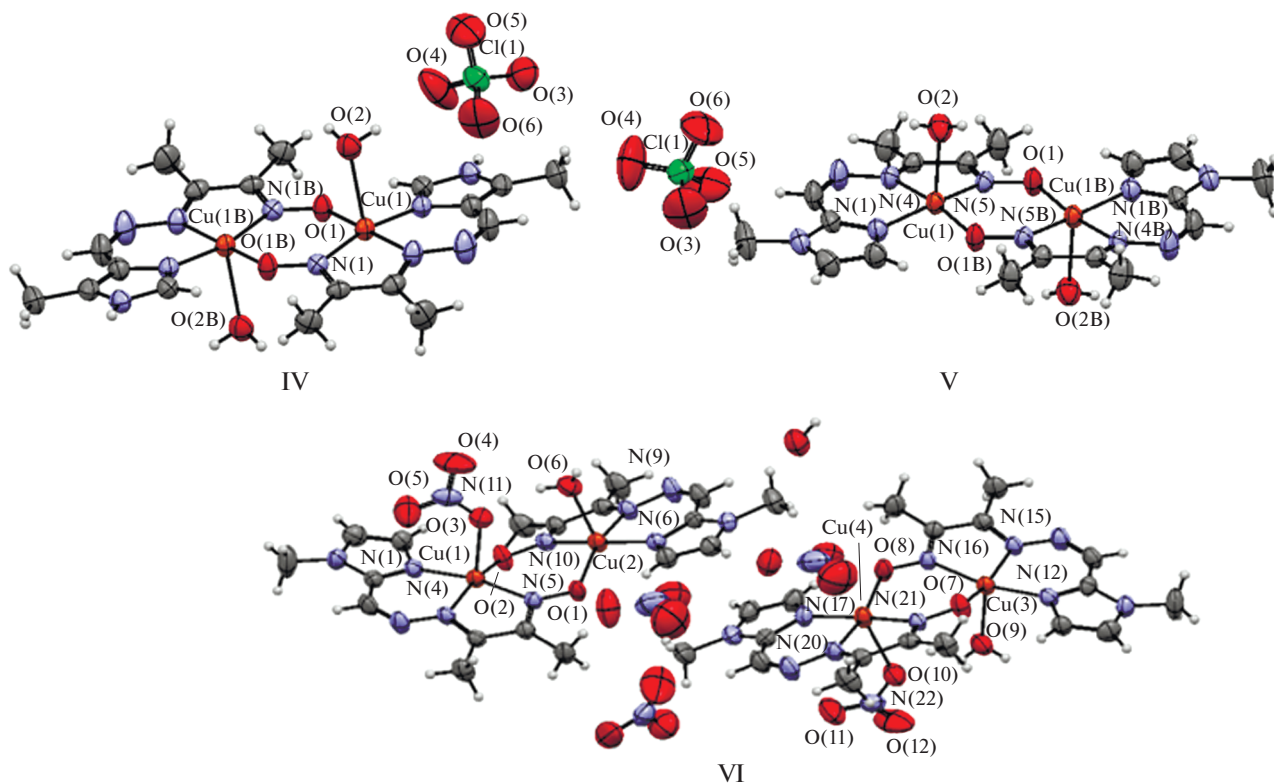


Рис. 1. Строение комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (IV), $[\text{Cu}_2\text{L}'_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (V), $[\text{Cu}_2\text{L}'_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (VI).

С данным лигандом получены комплексы меди(II) состава $[\text{Cu}_6^{\text{II}}(\mu_3\text{-O}\dots\text{N}\dots\text{O}-\mu_3)\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{BF}_4$; $\text{X} = \text{ClO}_4$) с одинаковым строением гексаядерного узла; структура комплекса VIII ($\text{X} = \text{BF}_4$) приведена на рис. 2.

Дважды депротонированный лиганд координирован к ионам Cu(1) и Cu(2) через иминный и оксиматный атомы азота, а атомы кислорода координируют атом меди соседнего фрагмента. Расстояние между ионами Cu(1) и Cu(2) составляет 3.686(1) Å. Кроме того, два μ_3 -атома кислорода расположены на оси третьего порядка, что приводит к образованию гексаядерного медного кластера, содержащего фрагменты $[\text{Cu}_3\text{O}]$. Авторы отмечают также наличие выраженной Н-связи между указанными фрагментами за счет протона,

инкапсулированного внутри гексаядерной структуры (рис. 3).

Магнитные свойства комплекса интерпретированы исходя из предположения о наличии двух обменных каналов в гексаядерном фрагменте:

а) антиферромагнитный обмен между ионами меди(II) в ядре $[\text{Cu}_3\text{O}]$ (обменный параметр J_1) через μ_3 -оксо(гидроксо)-группы (валентный угол CuOCu равен 113.98°) и оксиматный фрагмент $\text{Cu}-\text{N}-\text{O}-\text{Cu}$.

б) антиферромагнитный обмен между фрагментами $[\text{Cu}_3\text{O}]$ (обменный параметр J_2) по каналу $\text{Cu}-\text{O}\dots\text{N}\dots\text{O}-\text{Cu}$.

Спин-гамильтониан такой системы рассчитывался по уравнению (1), строение обменного фрагмента показано на рис. 4.

$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_{1A} + S_1S_{1B} + S_{1A}S_{1B} + S_2S_{2A} + S_2S_{2B} + S_{2A}S_{2B}) - 2J_2(S_1S_2 + S_1S_{2A} + S_1S_{2B} + S_{1A}S_2 + S_{1A}S_{2A} + S_{1A}S_{2B} + S_{1B}S_2 + S_{1B}S_{2A} + S_{1B}S_{2B}). \quad (1)$$

Рассчитанные величины обменных параметров составляют $J_1 = -201.5 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -4.5 \text{ см}^{-1}$, причем авторы указывают что последнее значе-

ние хорошо коррелирует с известными литературными данными по обмену через Н-связи [56–59].

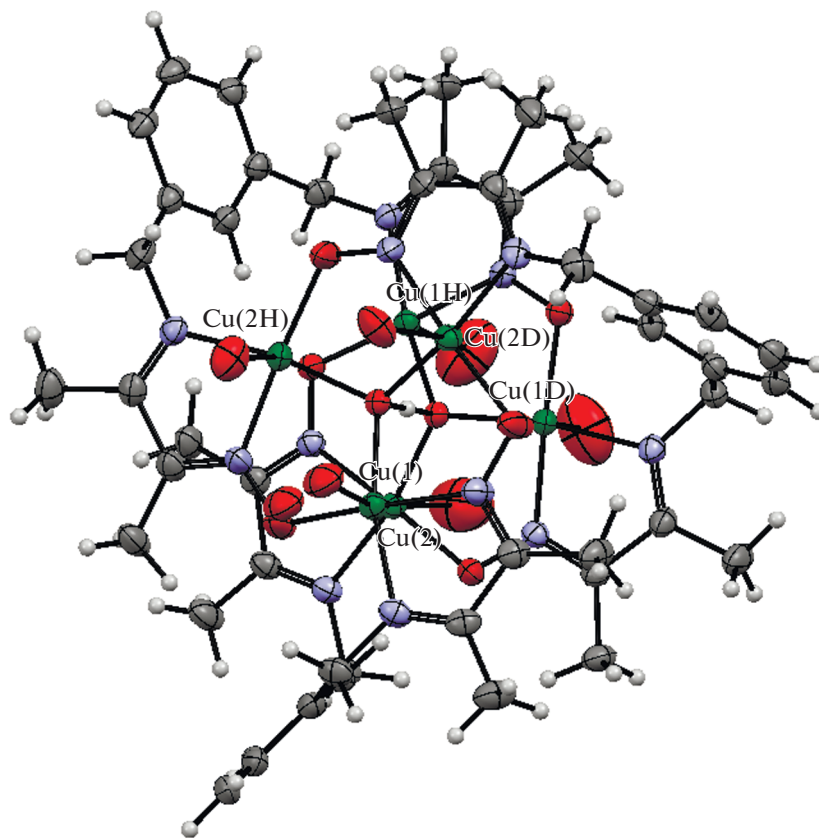


Рис. 2. Строение комплекса $[Cu_6^{II}(\mu_3-O \dots H \dots O-\mu_3)L_3(H_2O)_6]X_3$ ($X = BF_4$) (VIII).

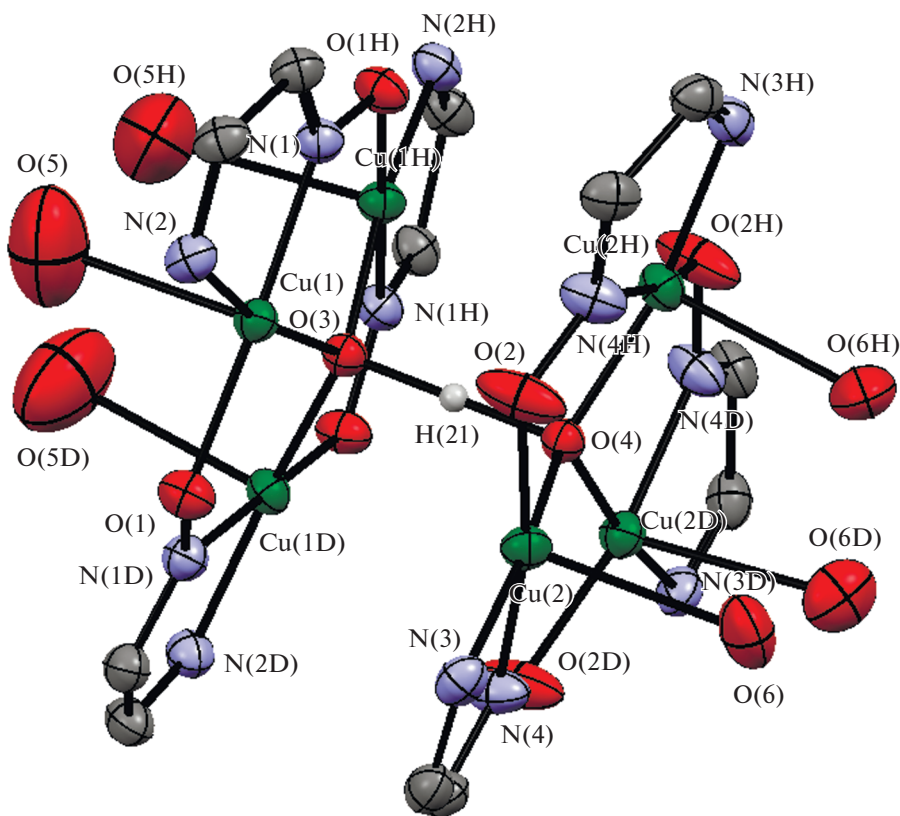


Рис. 3. Строение гексаядерного фрагмента комплекса VIII.

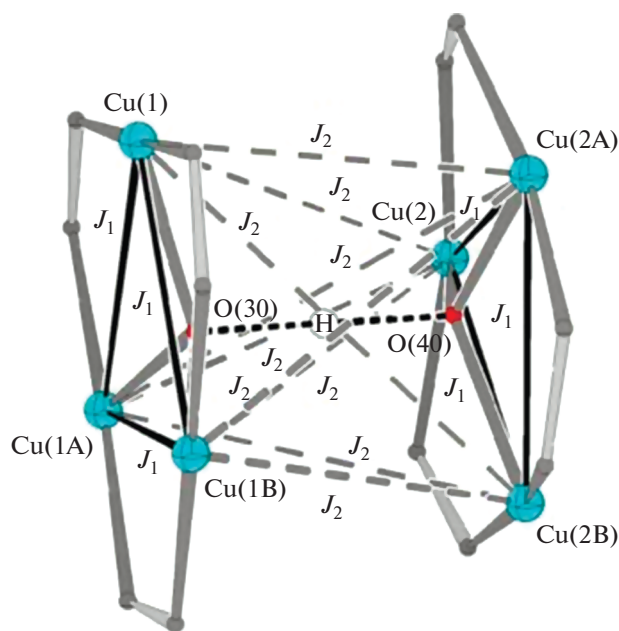
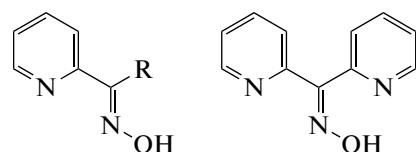


Рис. 4. Каналы обменного взаимодействия в гекса- ядерном фрагменте комплекса VIII.

Авторы [60] получили трехъядерные комплексы, используя так называемую “лигандную смесь” – взаимодействие карбоксилатов меди(II) с ди-2-пиридилкетон оксимами IX, X:



(Py)C(R)NOH (IX) (Py)₂CNOH (X)

Строение комплекса состава $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Py})_2(\text{CNO})_3]$ представлено на рис. 5.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало наличие выраженного обменного взаимодействия антиферромагнитного типа. К сожалению, авторы данной работы не приводят значение величины обменного параметра J , однако ЭПР-исследование данного соединения дает им основание утверждать, что указанное взаимодействие имеет характер анизотропного антисимметричного обмена.

На рис. 6 представлен ЭПР спектр данного соединения в X-диапазоне, зарегистрированный при 4.2 К. В спектре отмечен высокоинтенсивный сигнал при ~ 3 кГс с $g_{\text{эфф}} \approx 2.2$ и плечо в более слабом поле. Наибольший интерес, с точки зрения авторов, представляет широкий сигнал с $g_{\text{эфф}} \approx 1.17$, происхождение которого не может быть отнесено к g_{\perp} основного состояния с $S = 1/2$ [61].

Напротив, такая особенность спектров ЭПР, как утверждают авторы, отмечена в ряде ком-

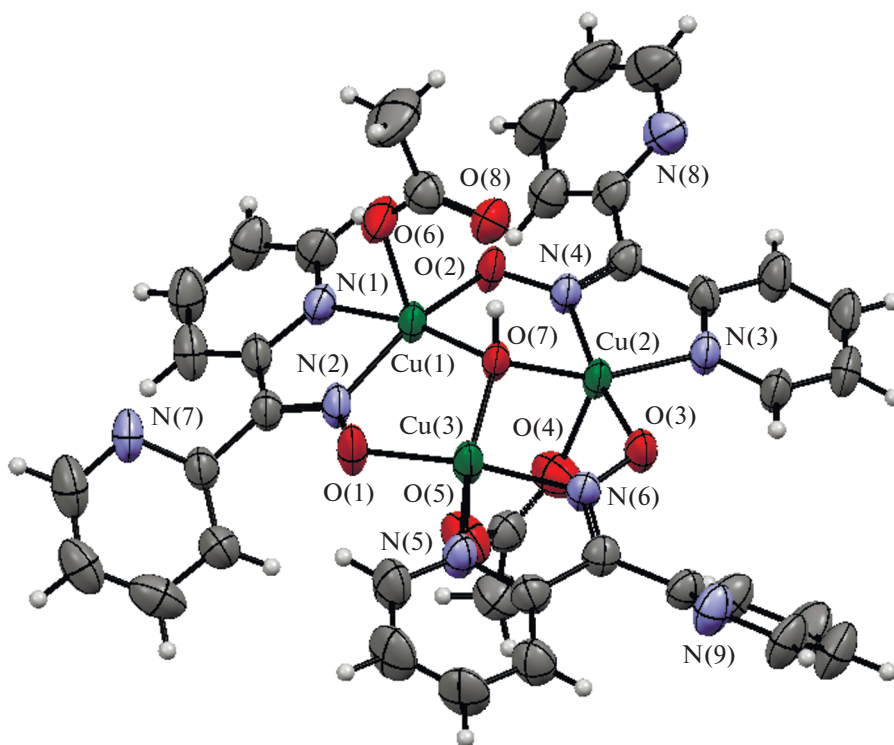


Рис. 5. Строение комплекса $[\text{Cu}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Py})_2(\text{CNO})_3]$.

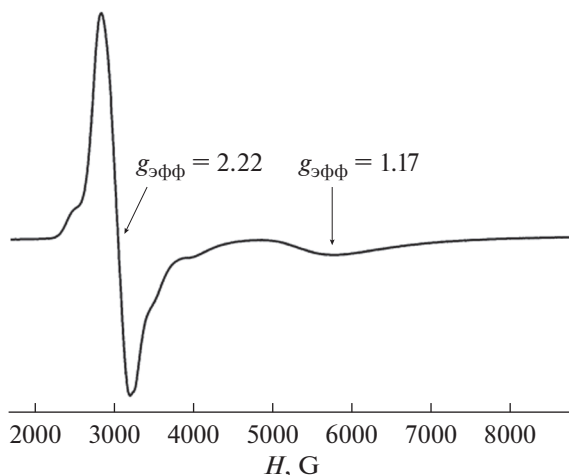


Рис. 6. ЭПР спектр комплекса $[Cu_3^{II}(\mu_3-OH)(O_2CMe)_2(Py)_2(CNO)_3]$.

плексов меди(II), содержащих трехионное ядро $\{Cu_3(\mu_3-OH)\}^{5+}$, и характеризующихся антисимметричным обменом [62, 63].

Более детально вопрос о наличии антисимметричного обменного взаимодействия в трехъядерных комплексах меди(II) с оксиматными лигандами рассмотрен в [64]. Авторы данного исследо-

вания выделили два биядерных комплекса составов $[Cu_2L_2(H_2O)](ClO_4)_2$ (типа XI) и $[Cu_2L_2(H_2O)](BF_4)_2$ (типа XII) и гексаъядерное производное XIII общей формулой $\{[Cu_3(HL)_3(O_3ClO)(\mu_3-O)]_2(\mu-H)\}(ClO_4)_7$, содержащее трехъядерные фрагменты состава Cu_3O , синтез которых представлен на схеме 2.

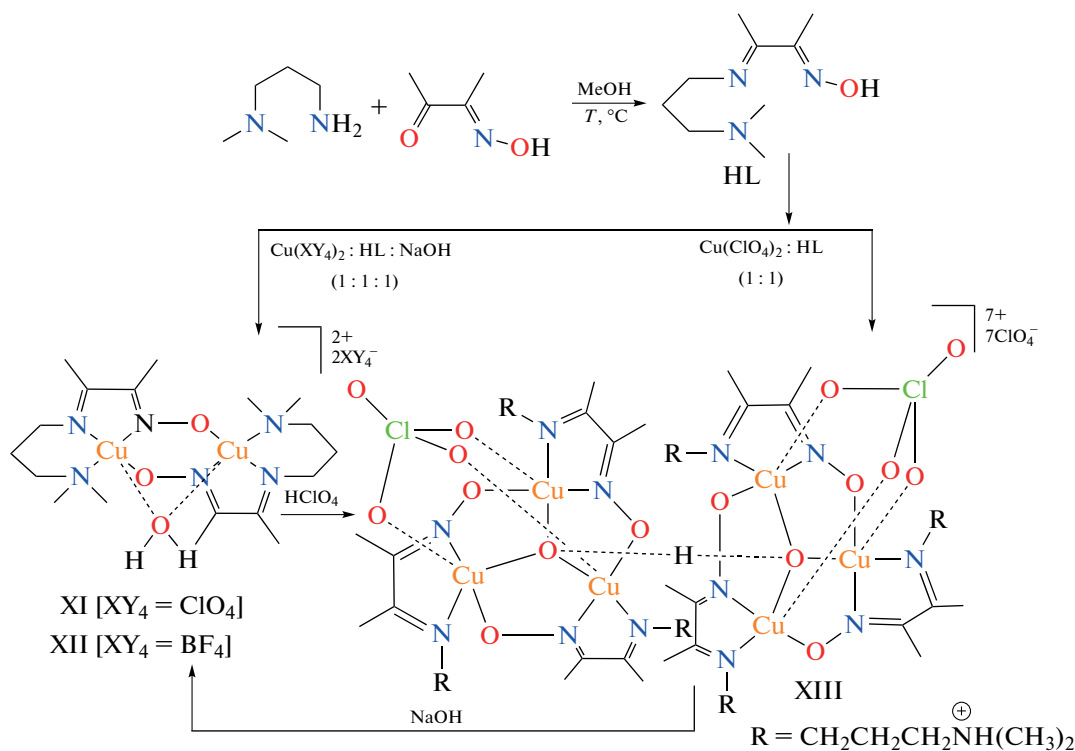


Схема 2.

Авторы отмечают, что гексаъядерное производное типа XIII получено в таких же синтетических

условиях, что и биядерные комплексы XI, XII, но в отсутствие NaOH. Структуры трехъядерного

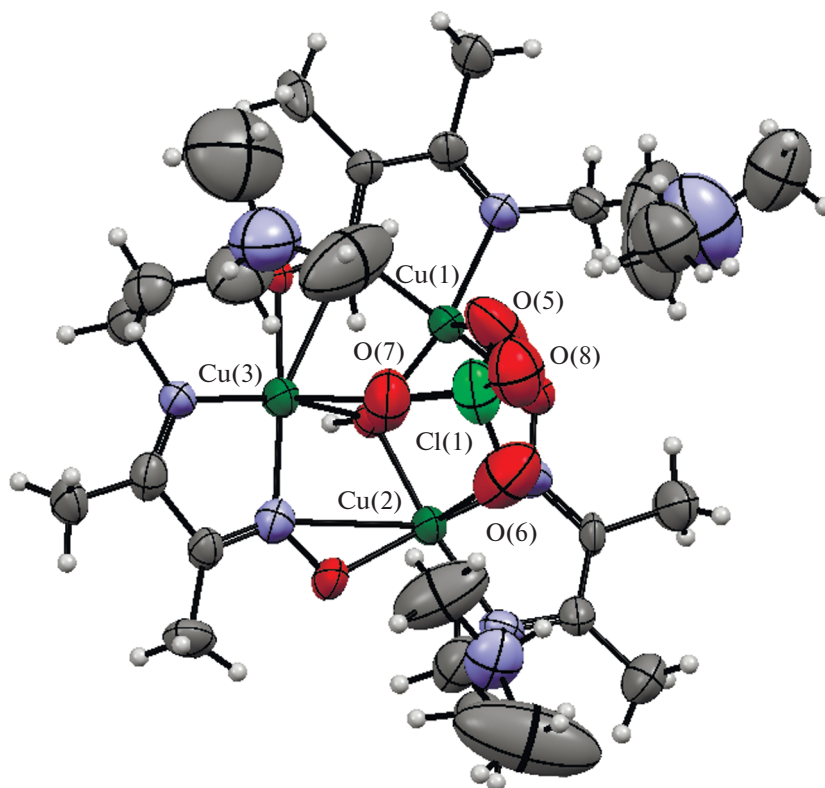


Рис. 7. Строение трехъядерного фрагмента $[\text{Cu}_3(\text{HL})_3(\text{ClO}_4)(\mu_3\text{-O})]^{3+}$.

фрагмента и металлохелата XIII представлены на рис. 7, 8.

Биядерные комплексы XI, XII (схема 2) характеризуются “обычным” для подобных систем существенным антиферромагнетизмом: $J = -562.6 \text{ см}^{-1}$ для XI и $J = -633.1 \text{ см}^{-1}$ для XII. Обменное взаимодействие в трехъядерном фрагменте является доминирующим для соединения XIII. При этом, как отмечают авторы цитируемой работы, попытка применения для интерпретации магнитных свойств изотропного гамильтониана (2) не привела к успеху.

$$\hat{H} = -J_{12}S_1S_2 - J_{23}S_2S_3 - J_{13}S_1S_3, \quad (2)$$

Авторы отмечают, что с учетом так называемой “спиновой фрустрации” [61, 65–67], адекватная интерпретация магнитных свойств XIII требует учета антисимметричной составляющей обменного взаимодействия, что приводит к гамильтониану (3).

$$\hat{H} = -J(S_1S_2 + S_2S_3) - j(S_1S_3) + G_Z [(S_1S_2) + (S_2S_3) + (S_1S_3)], \quad (3)$$

где $J = J_{1,2} = J_{2,3}$, $j = J_{1,3}$, G_Z – параметр антисимметричного обмена.

С учетом гамильтониана (3) в [67] и $J_{\text{сред}} = (2J + j)/3$ были получены выражения для анизотропных значений магнитной восприимчивости:

$$\chi_M^{\parallel} = \frac{N\beta^2 g_{\parallel}^2}{4kT} \left[\frac{\text{ch}(x) + 5\exp(3J_{\text{сред}}/2kT)}{\text{ch}(x) + \exp(3J_{\text{сред}}/2kT)} \right], \quad (4)$$

$$\chi_M^{\perp} = \frac{N\beta^2 g_{\perp}^2}{4kT} \left[\frac{\rho^2 \text{ch}(x) + 5\exp(3J_{\text{сред}}/2kT) + (1 - \rho^2 \text{sh}(x)/(x))}{\text{ch}(x) + \exp(3J_{\text{сред}}/2kT)} \right]; \quad \chi_M^{\text{сред}} = \frac{\chi_M^{\parallel} + 2\chi_M^{\perp}}{3}, \quad (5)$$

где $x = \Delta/2kT$ и $\rho = \delta/\Delta$.

Приведенные выражения с учетом параметра θ , отражающего обмен между трехъядерными фраг-

ментами с участием Н-связи (рис. 4), позволили получить следующие значения $J_{\text{сред}} = -636 \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2.05$, $g_{\perp} = 2.11$, $\Delta = 87.3 \text{ см}^{-1}$, $\delta = 36.8 \text{ см}^{-1}$, $\theta = -$

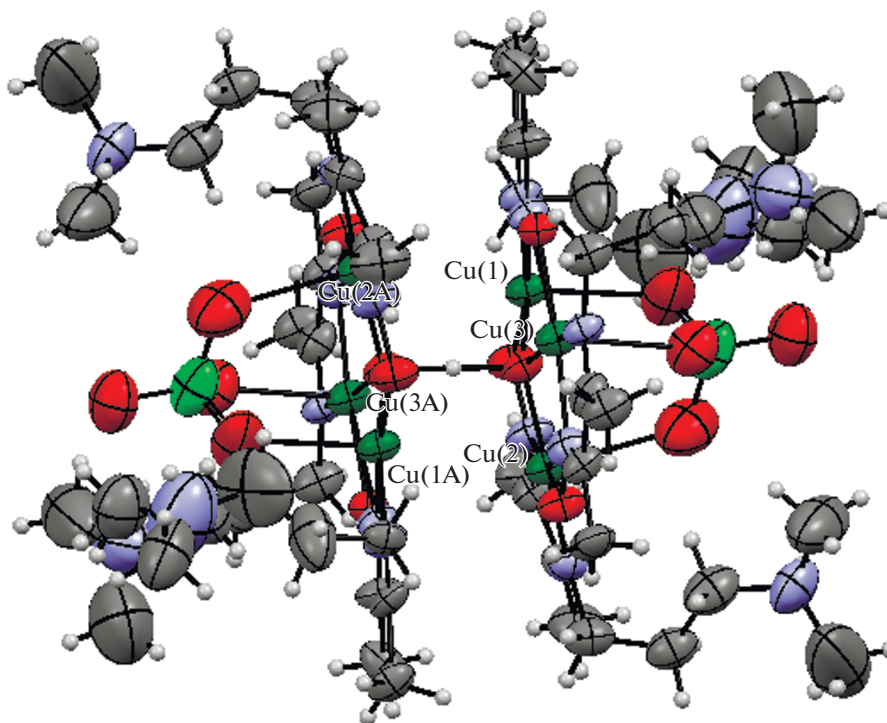
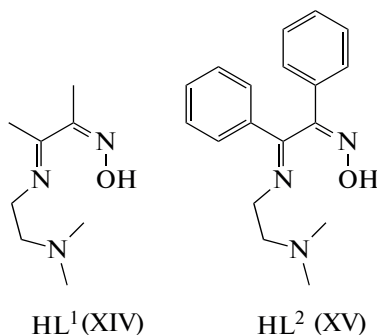


Рис. 8. Строение гексаядерного катиона $[\{Cu_3(HL)_3(O_3ClO)(\mu_3-O)_2(\mu-H)\}^7+$.

0.18, а с учетом выражения $G_z = ((\Delta^2 - \delta^2)/3)^{1/2}$, величина $G_z = 45.5 \text{ см}^{-1}$. Поскольку $J_{\text{сред}} = (2J + j)/3$ и $\delta = J - j$, авторы получили $J = -623.7 \text{ см}^{-1}$ и $j = -660.7 \text{ см}^{-1}$, что, по их мнению, прекрасно согласуется с результатами магнетохимической интерпретации аналогичных трехъядерных систем с антисимметричным обменом [61, 68, 69].

Кластерные комплексы с содержанием атомов меди в обменном ядре выше трех и интересными физико-химическими свойствами на основе оксиматных лигандов описаны в [70]. Строение лигандных систем XIV, XV, использованных для получения поляядерных комплексов меди(II), представлено ниже



Взаимодействием $Cu(ClO_4)_2$ с HL^1 получен биядерный комплекс состава $[Cu_2(L^1)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (XVI), аналогичная реакция в присутствии SCN^-

ионов приводит к частичному восстановлению $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ и образованию смешановалентной 3D-структуры состава $\{[Cu^{II}(L^1)_2][Cu^I(\mu_{1,3}-SCN)_4(\mu_{1,1,3}-SCN)_2]\}_n$ (XVII) с HL^1 и пентаядерного смешановалентного кластера состава $\{[Cu^{II}(L^2)_2(NCS)]_2[Cu^I(SCN)(\mu_{1,1}-SCN)(\mu_{1,3}-SCN)]\}$ (XVIII) с HL^2 . Строение комплексов XVI–XVIII представлено на рис. 9.

В случае соединения XVIII A и A' представляют биядерные фрагменты, связанные с центральным анионным фрагментом B. Комплексы XVI–XVIII проявляют выраженный характер антиферромагнитного обменного взаимодействия, адекватно интерпретируемого в рамках изотропной модели ГДВФ [71]; значения обменных параметров составляют $J = -721$ и -744 см^{-1} для XVI и XVII соответственно. Идентичность структурных параметров двух биядерных фрагментов в пентаядерном кластере XVIII позволила авторам [70] предположить их магнетохимическую идентичность, что в итоге дало значение обменного параметра $J = -988 \text{ см}^{-1}$.

Как отмечают авторы [72], тиоцианат-ион представляет собой прекрасный пример амбиидентного лиганда с двумя донорными атомами N и S, возможные способы координации которого (A–E) представлены на схеме 3 [73–78].

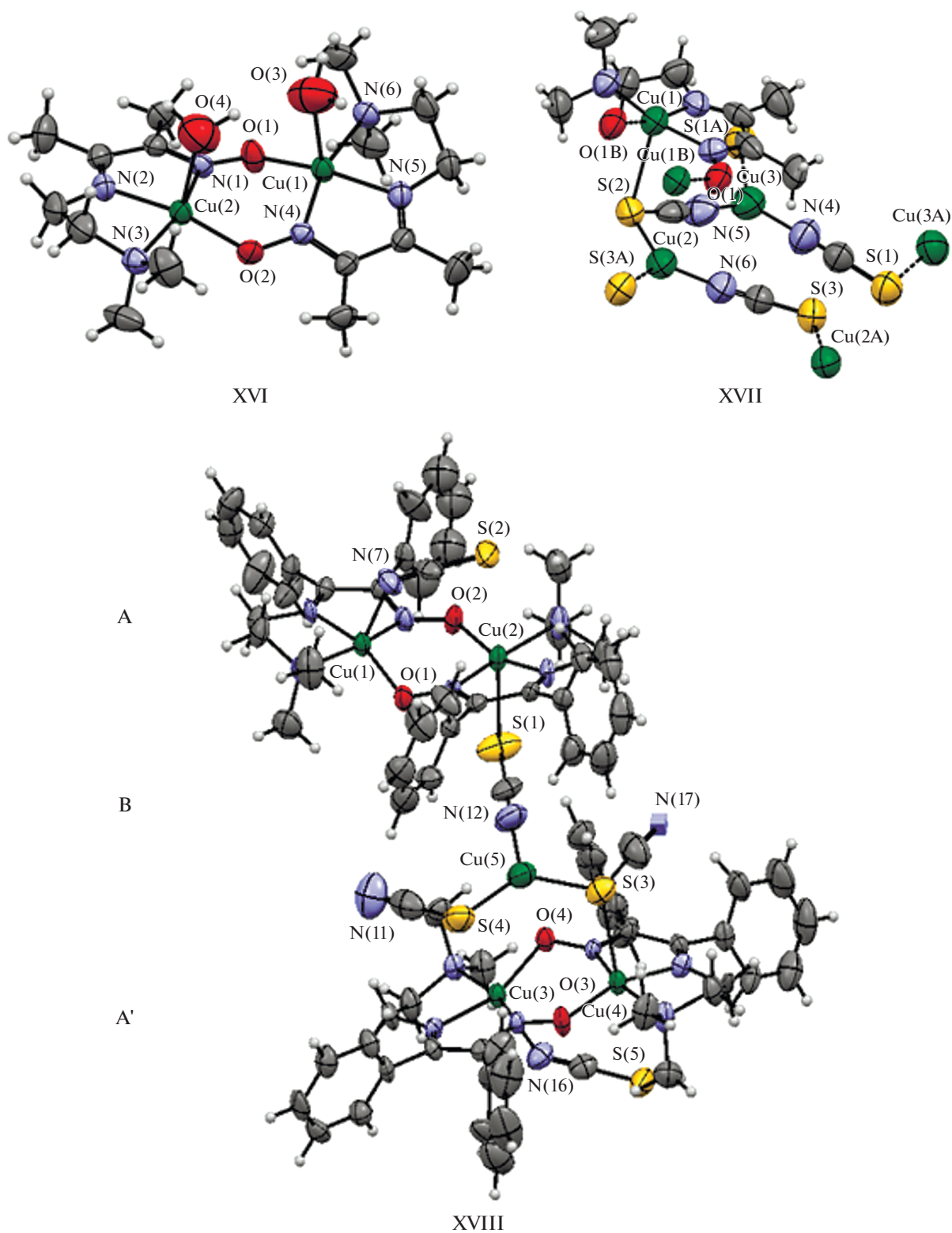


Рис. 9. Строение комплексов XVI, XVII, включающего асимметричный анионный фрагмент, XVIII с идентификацией фрагментов А, А' и В [70].

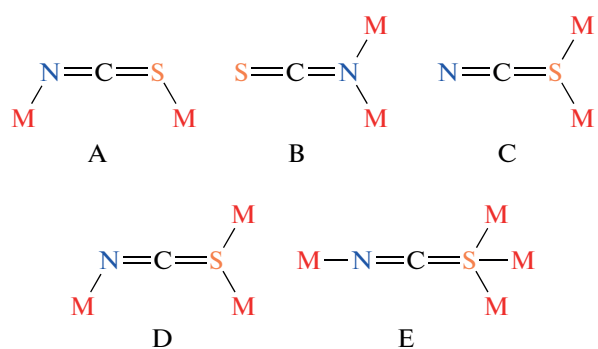


Схема 3.

В [72] получены четыре новых оксиматных медных комплекса с лигандными системами HL¹ (3-[2-(диметиламино)этилимино]бутан-2-он) и HL² (3-[2-(диэтиламино)этилимино]бутан-2-он); составы комплексов отвечают брутто-формулам [Cu₂L₂(EtOH)_{0,5}(ClO₄)](ClO₄) (XIX), ∞^2 [(Cu₂^{II}L₂)]-{Cu₄(μ_{1,3}-SCN)₂(μ_{1,1,3}-SCN)₄}]_n (XX) и ∞^2 [(Cu₂^{II}L₂)]-{Cu₂(μ_{1,3}-SCN)₂(μ_{1,1,3}-SCN)₂}]_n (XXI) соответственно. Синтез металлохелатов XIX–XXI представлен на схеме 4.

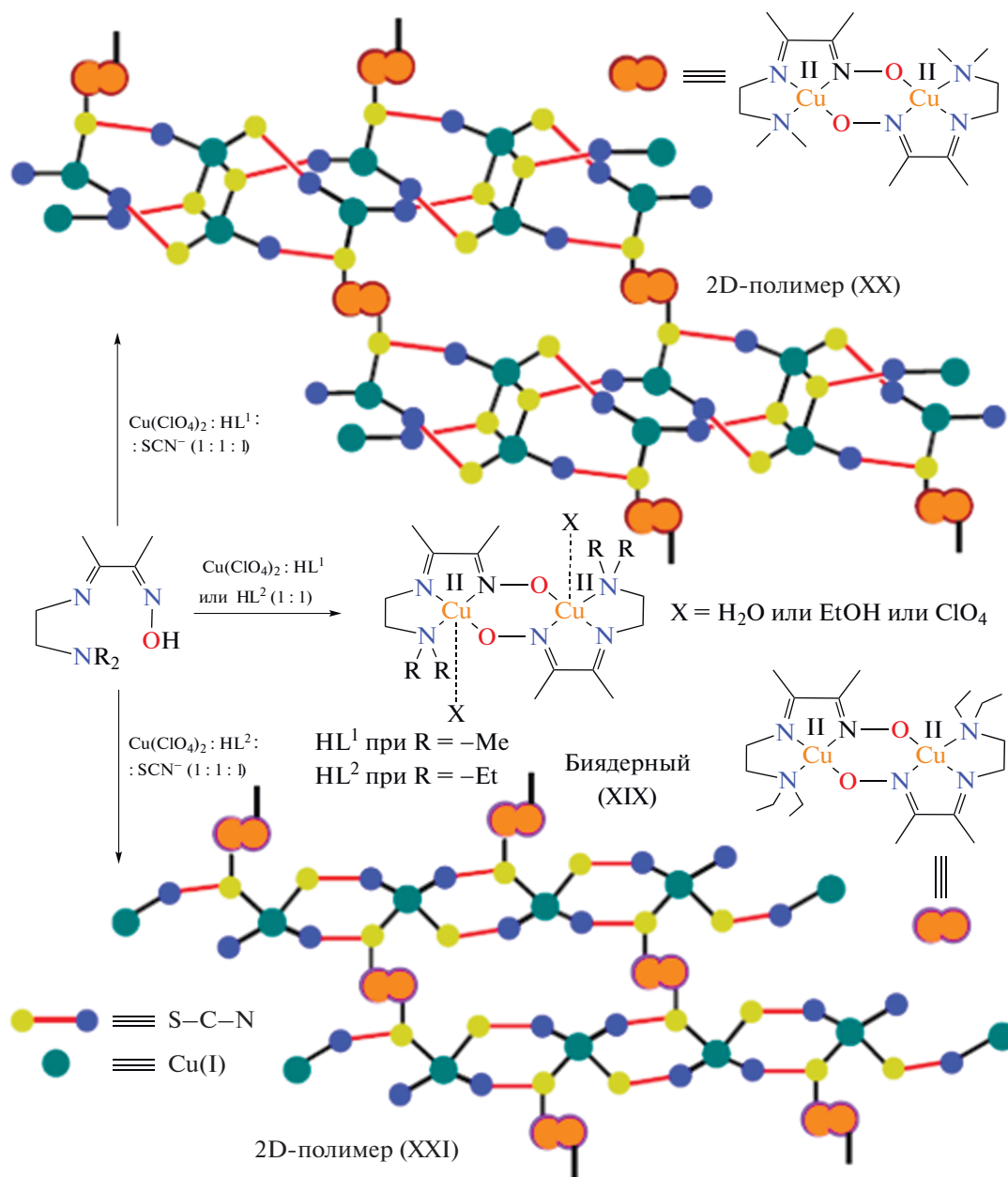


Схема 4.

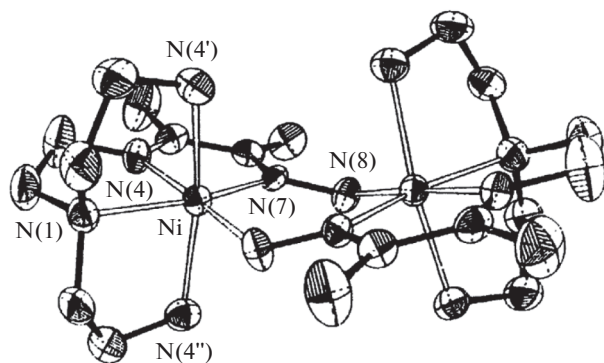


Рис. 10. Строение комплекса $[\text{Ni}_2(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$.

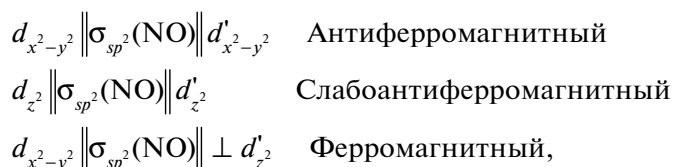
Биядерные комплексы XIX получены взаимодействием перхлората меди(II) с HL^1 и HL^2 в этанольном растворе, соединения XX, XXI получены аналогичным образом, но в присутствии тиоцианата натрия; наличие последнего обуславливает частичное восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ в $\text{Cu}(\text{I})$ в процессе реакции комплексообразования при комнатной температуре. Все комплексы обладают выражен-

ным антиферромагнитным обменным взаимодействием, величины параметров обмена составляют: $J = -549.6$ ($R = \text{Et}$), -578.7 , -663.8 см^{-1} для XIX, XX, XXI соответственно.

Авторы [72] отмечают, что в 2D-полимерах XX, XXI расстояния между двумя ионами меди превышают 8 \AA , так что потенциальное обменное взаимодействие с участием Cu^1SCN -фрагмента должно быть пренебрежимо малым, следовательно, приведенные выше величины обменных параметров для XX, XXI практически полностью обусловлены взаимодействием в биядерных фрагментах с оксиматными мостиками.

ОБМЕННО-СВЯЗАННЫЕ ОКСИМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $\text{Ni}(\text{II})$

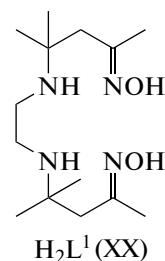
Как известно [79, 80], переход от обменно-связанных комплексов ионов меди(II) к аналогичным комплексам высокоспиновых ионов никеля(II), характеризующихся суммарным спином $S = 1$ и полузаполненными магнитными орбиталями типов $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , приводит к следующим потенциальным каналам обмена,



что с учетом теории обменных каналов [79] при прочих равных условиях в большинстве случаев имеет следствием значительное уменьшение по абсолютной величине значений обменных параметров. И действительно, как будет показано ниже, практически все синтезированные к настоящему времени обменно-связанные оксиматные комплексы никеля проявляют относительно слабое антиферромагнитное взаимодействие. Одним из примеров может служить комплекс состава $[\text{Ni}_2(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$, синтезированный авторами [81], строение которого изображено на рис. 10. Расстояние между двумя ионами никеля(II), связанными оксиматными мостиками, составляет $3.706(1) \text{ \AA}$, что, по мнению авторов данной работы, исключает возможность прямого обмена; величина обменного параметра $J = -79 \text{ см}^{-1}$ и согласуется с предположением о трансляции обменного взаимодействия по системе σ -связей.

Взаимодействием оксиматной лигандной системы XX (H_2L^1) с перхлоратом никеля(II) [82]

получен биядерный комплекс типа XIII, строение которого показано на рис. 11.



Из рис. 11 видно, что два иона никеля связаны двумя иминными и двумя аминными атомами азота, а также атомом кислорода оксиматного фрагмента второго лиганда.

Биядерный комплекс $\text{Ni}(\text{II})$ типа XXIII характеризуется достаточно слабым антиферромагнитным обменом ($J = -12 \text{ см}^{-1}$), что, по мнению авторов цитируемой работы, обусловлено как отмеченными выше орбитальными факторами, так и особенностями строения обменного фрагмента $\text{Ni}_2(\text{NO})_2$.

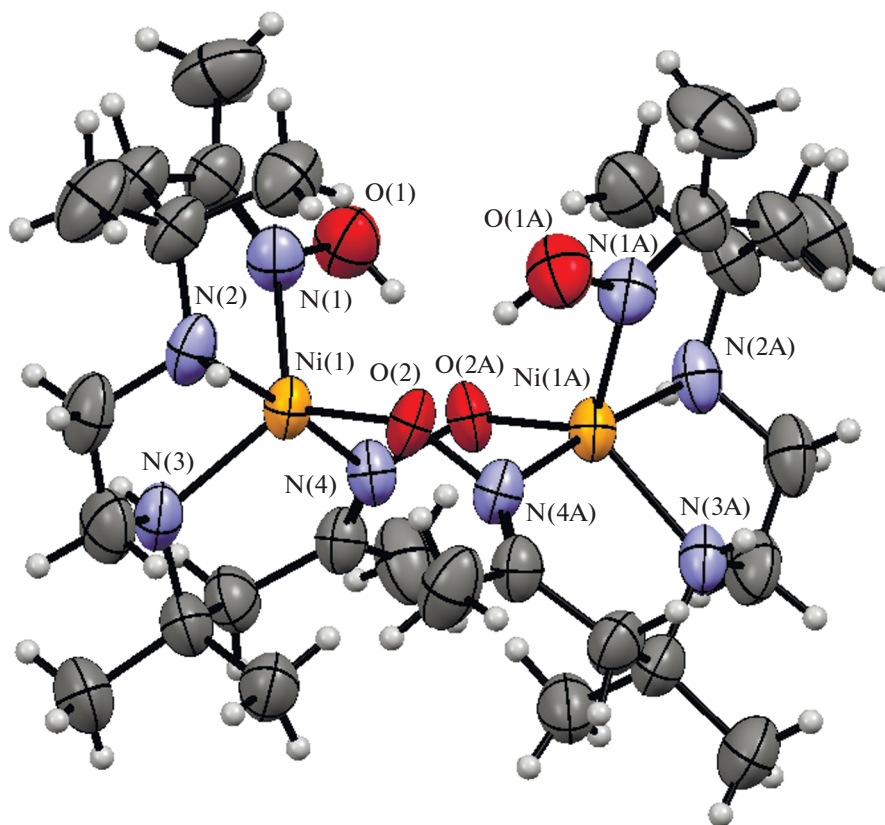
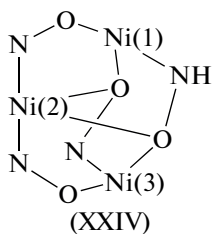


Рис. 11. Строение биядерного комплекса никеля(II) (XXIII).

Увеличение числа атомов никеля(II) в обменном фрагменте в большинстве случаев не приводит к радикальной трансформации магнитных свойств. Так, в [83] описан трехъядерный комплекс состава $[\text{Ni}_3(\text{L})(\text{HL})_2](\text{ClO}_4)_2$, в котором октаэдрически координированные ионы никеля располагаются в вершинах равностороннего треугольника, включающего оксиматные мостики (тип XXIV).



Проведенный магнитный анализ в предположении реализации обменного взаимодействия через два оксиматных мостика и атом кислорода позволил авторам данной работы получить следующие значения обменных параметров $J_{\text{XII}} = J_{\text{XXIII}} = -14.4 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{XIII}} = -7.6 \text{ см}^{-1}$.

Би-, три- и тетраядерные комплексы никеля(II) описаны в [84], в качестве лигандов использованы основания Шиффа 3-[2-(диэтиламино)этилимино]бутан-2-он оксим (HL¹) и 3-[3-(диметиламино)пропилимино]бутан-2-он оксим (HL²). При взаимодействии указанных лигандов с перхлоратом никеля получены биядерный комплекс состава $[\text{Ni}_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$ (XXV) и трехъядерный состава $[\text{Ni}_3(\text{HL}^2)_3(\mu_3\text{-O})](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (XXVI), а добавление NaOH приводит к депротонированию гидроксильной группы оксиматного фрагмента и образованию тетраядерных комплексов составов $\{[\text{Ni}(\text{Deen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-OH})_2\text{Ni}_2(\text{Moda})_4]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (XXVII) и $\{[\text{Ni}(\text{Dmpn})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\mu_3\text{-OH})_2\text{Ni}_2(\text{Moda})_4]\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (XXVIII) (Deen = 2-(диэтиламино)этиламин, Dmpn = 3-(диметиламино)метиламино)-1-пропиламин, ModaH = бутан-2,3-дион монооксим) (схема 5). В комплексах XXV и XXVI оксиматный атом кислорода депротонирован и связан с ионом никеля, в XXVII и XXVIII основание Шиффа подвергается гидролизу с образованием молекул диамина и оксима, образующих фрагменты $\{\text{Ni}(\text{Diamine})\}^{2+}$ и $\{\text{Ni}(\text{Moda})_2\}^{2+}$, далее трансформирующиеся в тетраядерные комплексы.

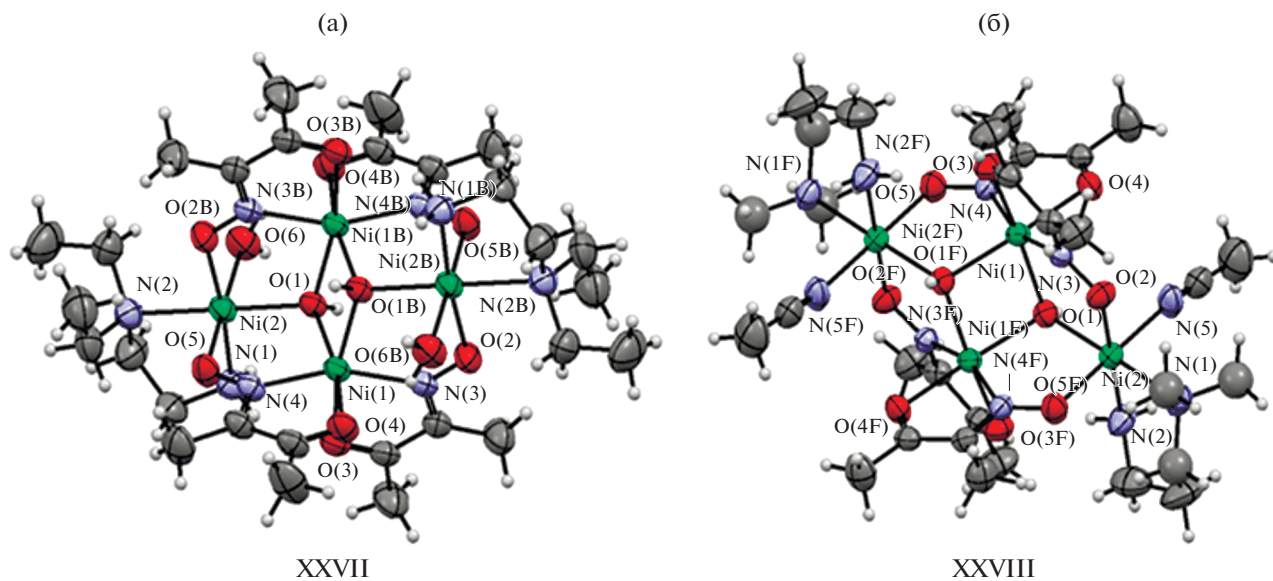


Рис. 12. Структура комплексов XXVII и XXVIII.

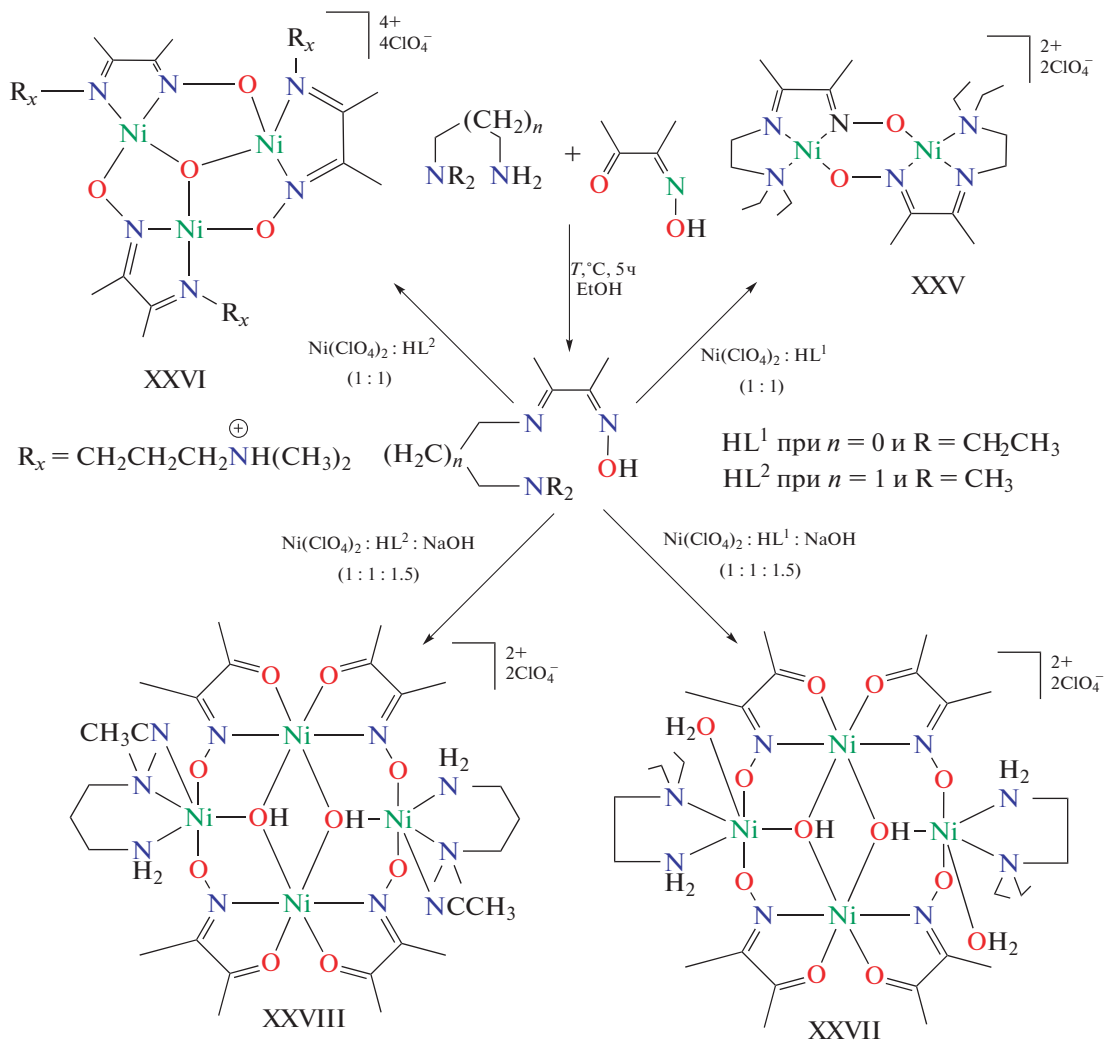


Схема 5.

Структура комплекса XXVII включает центросимметричную тетраядерную единицу $[\{\text{Ni}(\text{Deen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu_3\text{-OH})_2\{\text{Ni}_2(\text{Moda})_4\}]^{2+}$ (рис. 12а), координационное окружение каждого иона никеля представляет искаженный октаэдр.

Структура комплекса XXVIII также состоит из тетраядерных единиц $[\{\text{Ni}(\text{Dmpn})(\text{CH}_3\text{CN})\}_2(\mu_3\text{-OH})_2\{\text{Ni}_2(\text{Moda})_4\}]^{2+}$ (рис. 12б). Строение обоих комплексов практически идентично за исключением структуры аминной составляющей и координированных молекул растворителя или воды.

Обменный тетраядерный фрагмент $\text{Ni}_4\text{N}_4\text{O}_6$ в обоих комплексах, по определению авторов, имеет конфигурацию “кресла” (рис. 13).

Такая структура позволила авторам принять допущение о том, что четыре атома никеля находятся в вершинах ромба и обменное взаимодействие может быть интерпретировано с помощью изотропного спин-гамильтониана (6), включающего три обменных параметра. Каналы обменного взаимодействия в комплексах XXVII и XXVIII представлены на схеме 6.

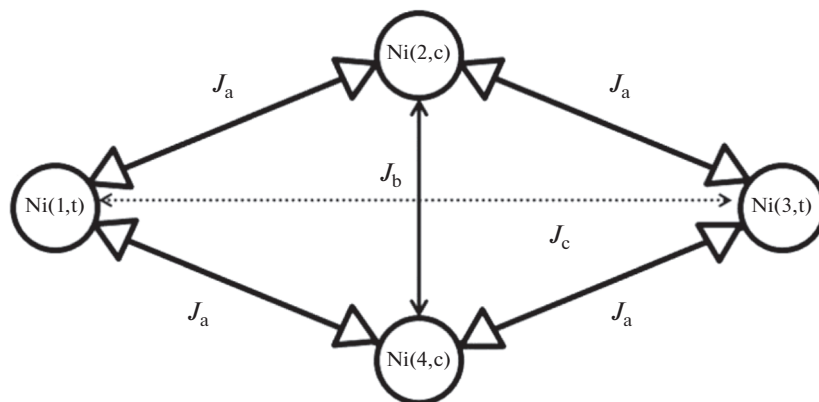


Схема 6.

$$\hat{H} = -2J_a (S_1S_2 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_3S_4) - 2J_b (S_2S_4) - 2J_c (S_1S_3). \quad (6)$$

Рассчитанные величины составили соответственно $J_a = -43.5(1) \text{ см}^{-1}$, $J_b = 19(1) \text{ см}^{-1}$, $J_c = 0$ для XXVII и $J_a = -48.4(1) \text{ см}^{-1}$, $J_b = 15(1) \text{ см}^{-1}$, $J_c = 0$

для XXVIII, что, по мнению авторов работы, хорошо согласуется с литературными данными [85–91].

Способность оксиматных лигандов в сочетании с аминспиртами генерировать металлоциклы различного состава и структуры описана в [92]. Для реализации этой задачи авторами цитируемой работы были выбраны изображенные ниже лигандные системы: диацетилмоноксим (**HDamo**), ди-2-пиридилкетонксим (**HDpko**) и метил-2-пиридилкетонксим (**HMpko**), а также аминспирты (**HEa**, **H₂Dea**, **HMea**) в качестве линкеров.

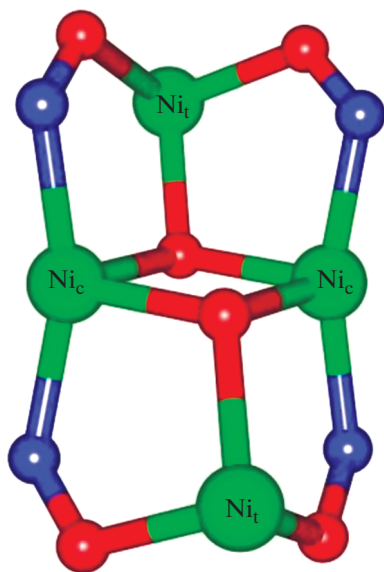
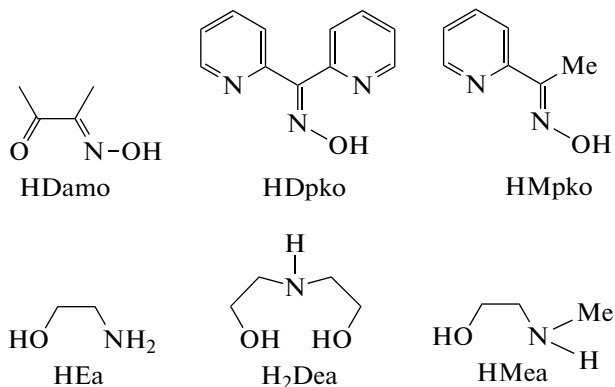


Рис. 13. Строение обменного фрагмента в комплексах XXVII, XXVIII.



Взаимодействием HДамо с $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии триэтиламина получен трехядерный комплекс $[(\text{NiHL}^1)_3(\mu_3\text{-O})]\text{ClO}_4$ (XXIX), а при

добавлении HEa в аналогичных синтетических условиях – тетраядерный $(\text{Et}_3\text{NH})[\text{Ni}_4(\text{Damo})_4(\text{HEa})_2(\text{Ea})_2](\text{ClO}_4)_3$ (XXX, схема 7).

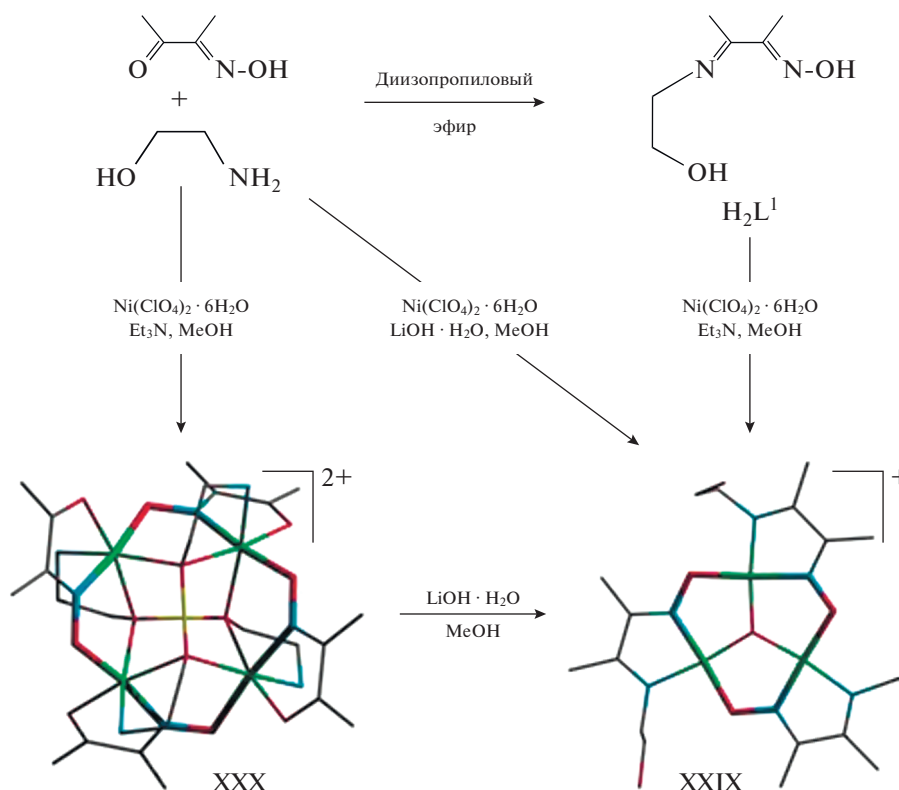


Схема 7.

По определению авторов комплекс XXX представляет собой новый тип металлокраунпроизводных, обозначенный как 12-МС-4, с внутренней полостью, включающей пары анионов $(\text{OH}\dots\text{O})^-$, связанных Н-связью. Фрагмент 12-МС-4 содержит также полученные авторами близкие по структуре тетраядерные комплексы $[\text{Ni}_4(\text{Damo})_4(\text{H}_2\text{Dea})_2(\text{HDea})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_4(\text{Dpko})_4(\text{HEa})_2(\text{Ea})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XXXII) и $[\text{Ni}_4(\text{MpkO})_4(\text{HMea})_2(\text{Mea})_2](\text{ClO}_4)_2$ (XXXIII). Строение комплекса XXXI изображено на рис. 14.

Авторы отмечают, что в комплексах XXXI–XXXIII атомы никеля геометрически образуют квадратную структуру и находятся в октаэдрической координации за счет аксиального связывания, например молекул иминооксида (Damo-) и аминоспирта (HDea-, в случае XXXI).

Магнитные измерения показали, что комплексы XXIX, XXX оказались диамагнитными, а в комплексах XXXI–XXXIII отмечено обменное взаимодействие антиферромагнитного типа. Графическая зависимость χT vs T изображена на рис. 15.

Интерпретация температурной зависимости магнитной восприимчивости осуществлена в

рамках простейшей для данной ситуации модели с использованием только одного обменного параметра J с помощью изотропного спин-гамильтониана (7):

$$\hat{H} = -2J(S_{\text{Ni1}}S_{\text{Ni2}} + S_{\text{Ni2}}S_{\text{Ni3}} + S_{\text{Ni3}}S_{\text{Ni4}} + S_{\text{Ni1}}S_{\text{Ni4}}). \quad (7)$$

Соответствующие теоретические значения J составили $-23(1)$ К для XXXI, $-26.4(4)$ К для XXXII и $-20.4(8)$ К для XXXIII, что, по мнению авторов, хорошо согласуется с известными результатами для тетраядерных комплексов никеля с аналогичной топологией [9, 93, 94].

Приведенные выше примеры дают наглядное доказательство “выборочного” характера анализа магнитных свойств обменно-связанных комплексов никеля(II) с оксиматными лигандами и отсутствия значимых магнетоструктурных корреляций для данных систем, что подразумевает необходимость дальнейшего проведения систематических экспериментально-теоретических исследований в данном направлении.

В заключение следует отметить, что в данном обзоре в рамках ограниченного анализа рассмот-

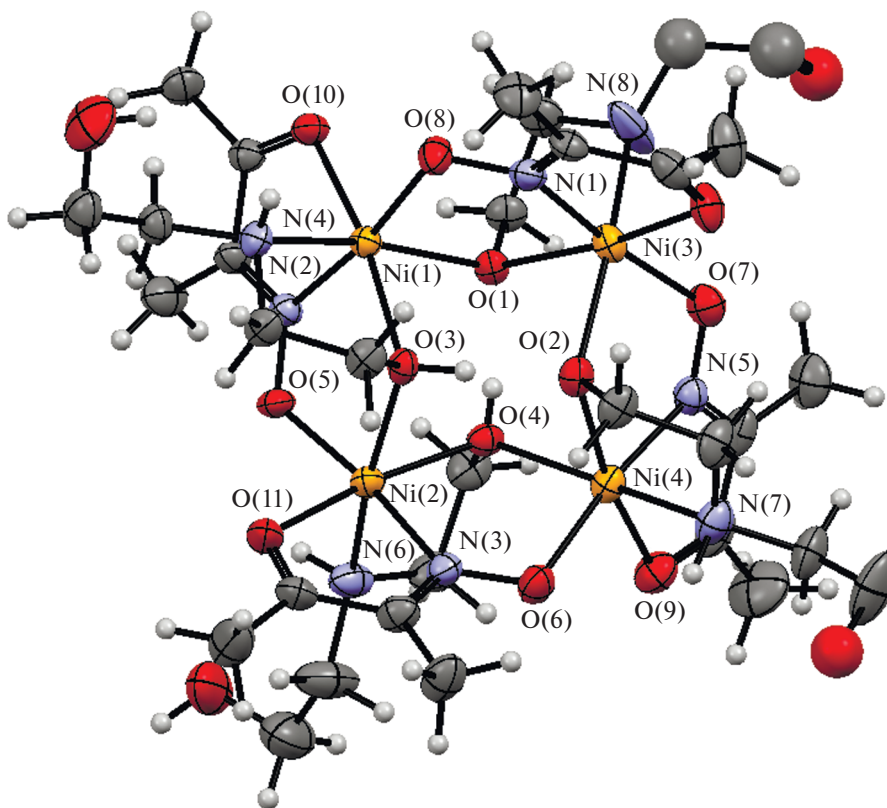


Рис. 14. Строение тетраядерного комплекса XXXI.

рены основные типы и механизмы обменных взаимодействий, выявлены некоторые электронные и геометрические факторы, оказывающие определяющее влияние на магнитные свойства би- и

тетраядерных комплексов меди(II) и никеля(II) с оксиматными лигандами. Авторы сознательно ограничились описанием магнитных свойств обменно-связанных комплексов, парамагнитные центры которых находятся в орбитально-невырожденных состояниях. Между тем совершенно очевидно, что дальнейшее теоретическое и экспериментальное развитие магнетохимического метода в плане адекватной интерпретации свойств подобных систем, включающих ионы второго и третьего переходных рядов, а также РЗЭ, является весьма актуальной задачей, особенно в плане направленного дизайна супрамолекулярных структур с заданными или управляемыми физико-химическими характеристиками, и для выявления основополагающих закономерностей взаимосвязи “структура–свойство” с целью получения новых материалов, таких как молекулярные магнетики, для инновационных технологий ближайшего будущего.

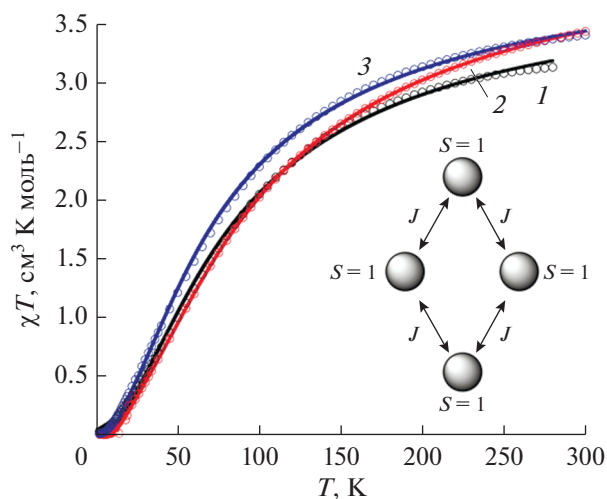


Рис. 15. Температурная зависимость χT для соединений XXXI–XXXIII. Сплошные кривые для XXXI (1), XXXII (2) и XXXIII (3) соответствуют теоретическим параметрам обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao L., Niel V., Thompson L.K. et al. // Dalton Trans. 2004. № 9. P. 1446.
2. Anwar M.U., Shuvaev K.V., Dawe L.N. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 12141.

3. *Vigato P.A., Tamburini S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2004. V. 248. P. 1717.
4. *Naskar S., Corbella M., Blake A.J. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. № 11. P. 1150.
5. *Bermejo M.R., González-Noya A.M., Martínez-Calvo M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. № 24. P. 3852.
6. *Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L.* // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4933.
7. *Bai Y., Dang D.-B., Duan C.-Y. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5972.
8. *Ruben M., Rojo J., Romero-Salguero F.J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 3644.
9. *Moroz Y.S., Kulon K., Haukka M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 5656.
10. *Moroz Y.S., Szyrwiel L., Demeshko S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 4750.
11. *Moroz Y.S., Demeshko S., Haukka M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 7445.
12. *Feig A.L., Lippard S.J.* // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 759.
13. *Que L., True A.E.* // *Prog. Inorg. Chem.* 1990. V. 38. P. 97.
14. *Lippard S.J., Berg J.M.* Principles of Bioinorganic Chemistry. Mill Valley (CA, USA): University Science Books, 1994.
15. *Kaim W., Schwederski B.* Bioanorganische Chemie. Stuttgart: B.G. Teubner, 1991.
16. Mechanistic Bioinorganic Chemistry / Eds. Thorp H.H., Pecoraro V.L. Washington: American Chemical Society, 1995.
17. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems / Eds. Willett R.D., Gatteschi D., Kahn O. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1985.
18. Magnetic Molecular Materials / Eds. Gatteschi D., Kahn O., Miller J.S., Palacio F. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991.
19. *Kahn O.* Molecular Magnetism. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1993.
20. *Kahn O.* // *Adv. Inorg. Chem.* 1995. V. 43. P. 179.
21. *Murray K.S.* // *Adv. Inorg. Chem.* 1995. V. 43. P. 261.
22. Research Frontiers in Magnetochemistry / Ed. O'Connor C.J. Singapore: World Scientific, 1993.
23. *Ruben M., Lehn J.-M., Müller P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 1056.
24. *Anwar M.U., Dawe L.N., Alam M.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 11241.
25. *Lone I.H., Khan K.Z., Fozdar B.I. et al.* // *Steroids.* 2013. V. 78. P. 945.
26. Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents / Ed. Gupta R.C. San Diego: Academic Press, 2009.
27. *Boyko Y.D., Sukhorukov A.Y., Semakin A.N. et al.* // *Polyhedron.* 2014. V. 71. P. 24.
28. *Sauer J., Hachem M.A., Svensson B. et al.* // *Carbohydr. Res.* 2013. V. 375. P. 21.
29. *Kassa J., Karasová J.Ž., Kuča K. et al.* // *J. Appl. Biomed.* 2014. V. 12. P. 111.
30. *Harini S.T., Kumar H.V., Rangaswamy J. et al.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012. V. 22. P. 7588.
31. *Banday A.H., Akram S.M.M., Shameem S.A.* // *Steroids.* 2014. V. 84. P. 64.
32. *Wen Y., Li J., Yang F. et al.* // *Talanta.* 2013. V. 106. P. 119.
33. *Odžak R., Skočibušić M., Maravić A.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2013. V. 21. P. 7499.
34. *Türkkkan B., Özyürek M., Bener M. et al.* // *Spectrochim. Acta. A.* 2012. V. 85. P. 235.
35. *Beckett R., Colton R., Hoskins B.F. et al.* // *Aust. J. Chem.* 1969. V. 22. P. 2527.
36. *Bertrand J.A., Smith J.H., Eller P.G.* // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 1649.
37. *Ruiz R., Sanz J., Cervera B. et al.* // *Dalton Trans.* 1993. № 10. P. 1623.
38. *Ruiz R., Sanz J., Lloret F. et al.* // *Dalton Trans.* 1993. № 20. P. 3035.
39. *Cervera B., Ruiz R., Lloret F. et al.* // *Dalton Trans.* 1997. № 3. P. 395.
40. *Chaudhuri P., Winter M., Della Vedova B.P.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 2148.
41. *Bertrand J.A., Smith J.H., VanDerveer D.G.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 1477.
42. *Naskar J.P., Biswas C., Guhathakurta B. et al.* // *Polyhedron.* 2011. V. 30. P. 2310.
43. *Gingsberg A.P.* // *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1971. V. 5. P. 45.
44. *Song Y., Chen X.-T., Zheng C.-G. et al.* // *Transition Met. Chem.* 2001. V. 26. P. 247.
45. *Butcher R.J., O'Connor C.J., Sinn E.* // *Inorg. Chem.* 1979. V. 18. P. 1913.
46. *Thompson L.K., Xu Z., Goeta A.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 3217.
47. *Naskar J.P., Guhathakurta B., Lu L. et al.* // *Polyhedron.* 2012. V. 43. P. 89.
48. *Guhathakurta B., Basu P., Kumar G.S. et al.* // *Polyhedron.* 2016. V. 110. P. 227.
49. *Tandon S.S., Bunge S.D., Motry D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 4873.
50. *Луков В.В., Шербаков И.Н., Левченко С.И. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 131 (*Lukov V.V., Shcherbakov I.N., Levchenko S.I. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. P. 163). <https://doi.org/10.1134/S1070328419030060>.
51. *Atzori M., Serpe A., Deplano P. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. P. 108.
52. *Biswas R., Mukherjee S., Ghosh S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. V. 56. P. 108.
53. *Karmakar S., Das O., Ghosh S. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 10920.
54. *Khanra S., Weyhermüller T., Chaudhuri P.* // *Dalton Trans.* 2007. № 41. P. 4675.
55. *Khanra S., Weyhermüller T., Chaudhuri P.* // *Dalton Trans.* 2008. № 36. P. 4885.
56. *Estes W.E., Hatfield W.E.* // *Inorg. Chem.* 1978. V. 17. P. 3226.
57. *Talukder P., Sen S., Mitra S. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 2006. P. 329.
58. *Valigura D., Moncol J., Korabik M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 2006. P. 3813.

59. *Tang J., Costa J.S., Golobič A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 5473.
60. *Stamatatos T.C., Vlahopoulou J.C., Sanakis Y. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2006. V. 9. P. 814.
61. *Liu X., de Miranda M.P., McInnes E.J.L. et al.* // *Dalton Trans.* 2004. № 1. P. 59.
62. *Tsukerblat B.S., Belinskii M.I., Fainzil'berg V.E.* // *Sov. Sci. Rev. B.* 1987. V. 9. P. 339.
63. *Rakitin Y.V., Yablokov Y.V., Zelentsov V.V.* // *J. Magn. Res.* 1981. V. 43. P. 288.
64. *Das L.K., Drew M.G.B., Diaz C. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 7589.
65. *Ferrer S., Lloret F., Bertomeu I. et al.* // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 5821.
66. *Moriya T.* // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 4. P. 228.
67. *Ferrer S., Lloret F., Pardo E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 985.
68. *Yoon J., Mirica L.M., Stack T.D.P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12586.
69. *Afrati T., Dendrinou-Samara C., Raptopoulou C. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. № 44. P. 5156.
70. *Dhal P., Nandy M., Sadhukhan D. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 14545.
71. *Bleaney B., Bowers K.D.* // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1952. V. 214. P. 451.
72. *Das L.K., Diaz C., Ghosh A.* // *Cryst. Growth Des.* 2015. V. 15. P. 3939.
73. *Bie H.-Y., Yu J.-H., Xu J.-Q. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 660. P. 107.
74. *Sen S., Mitra S., Hughes D.L. et al.* // *Polyhedron.* 2007. V. 26. P. 1740.
75. *Mesa J.L., Rojo T., Arriortua M.I. et al.* // *Dalton Trans.* 1989. № 1. P. 53.
76. *Hou L., Li D., Shi W.-J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 7825.
77. *Goher M.A.S., Yang Q.-C., Mak T.C.W.* // *Polyhedron.* 2000. V. 19. P. 615.
78. *Krautscheid H., Emig N., Klaassen N. et al.* // *Dalton Trans.* 1998. № 18. P. 3071.
79. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости. М.: Наука, 1980. 301 с.
80. *Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.* Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
81. *Agnus Y., Louis R., Jesser R. et al.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976. V. 12. P. 455.
82. *Das O., Adarsh N.N., Paul A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 541.
83. *Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W. et al.* // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 1759.
84. *Das L.K., Biswas A., Kinyon J.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 11744.
85. *Escuer A., Vicente R., Kumar S.B. et al.* // *Dalton Trans.* 1998. № 20. P. 3473.
86. *Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W. et al.* // *Dalton Trans.* 2003. № 8. P. 1587.
87. *Pavlishchuk V.V., Kolotilov S.V., Addison A.W. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 4734.
88. *Nanda K.K., Thompson L.K., Bridson J.N. et al.* // *Chem. Commun.* 1994. № 11. P. 1337.
89. *Escuer A., Font-Bardía M., Kumar S.B. et al.* // *Polyhedron.* 1999. V. 18. P. 909.
90. *Halcrow M.A., Sun J.-S., Huffman J.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 4167.
91. *Serna Z.E., Lezama L., Urriaga M.K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 344.
92. *Audhya A., Maity M., Bhattacharya K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 9026.
93. *Dawe L.N., Thompson L.K.* // *Dalton Trans.* 2008. № 27. P. 3610.
94. *Jiang Y.-B., Kou H.-Z., Wang R.-J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 709.