

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

НОВЫЙ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНИТ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНОГО  
КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II)

© 2019 г. Д. Ю. Алешин<sup>1,2</sup>, А. А. Павлов<sup>1,3</sup>, С. А. Белова<sup>1</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>4</sup>,  
А. С. Белов<sup>1</sup>, В. В. Новиков<sup>1,3</sup>, Я. З. Волошин<sup>1,4</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская площадь, 9, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701 Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: novikov84@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.04.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 13.07.2019 г.

Прямой темплатной реакцией на матрице-ионе металла получен новый клеточный комплекс кобальта(II), проявивший свойства мономолекулярного магнита. Синтезированный комплекс охарактеризован методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии, его магнитные свойства изучены методами статической и динамической магнитной восприимчивости. Полученные данные позволили установить релаксационные характеристики этого мономолекулярного магнита и сравнить их с таковыми для ряда аналогичных, ранее изученных клеточных комплексов кобальта(II).

**Ключевые слова:** молекулярные магнетики, комплексы кобальта(II), спектроскопия ЯМР

**DOI:** 10.1134/S0044457X1912002X

## ВВЕДЕНИЕ

Мономолекулярные магниты (ММ) – это бистабильные соединения, проявляющие свойства макроскопических магнитов на уровне отдельно взятой молекулы [1–4]. Основным свойством ММ является сохранение приобретенной во внешнем магнитном поле намагниченности после выключения поля, т.е. единичная молекула ведет себя подобно постоянному магниту. Такие свойства ММ определяют их уникальность и перспективы практического использования для создания устройств высокоплотного хранения информации на молекулярном уровне [5], молекулярной спинтроники [6], а также в качестве кубитных ячеек для квантовых компьютеров [7].

К настоящему времени получено большое число ММ, среди которых представлены как мономерные, так и полиядерные комплексы лантаноидов [8–11] и 3d-металлов [12–14]. Наиболее перспективными ММ среди молекулярных соединений 3d-металлов являются комплексы кобальта, некоторые представители которых продемонстрировали значительные барьеры перемагничивания [15–17]. Однако большинство этих комплексов имеют низкую химическую устойчивость, что делает поиск новых термодинамических и химически устойчивых ММ актуальной за-

дачей. Одними из наиболее химически устойчивых ММ-производных иона кобальта являются клеточные *tris*-пиразолоксиматные комплексы [18, 19], в которых конформационно-жесткий трехмерный лиганд практически полностью инкапсулирует ион кобальта(II) [20].

Изученные нами ранее пиразол- [18, 19], пиридин- [21] и имидазол-оксиматные [22] комплексы кобальта(II) продемонстрировали не только высокую химическую устойчивость, но и значительные барьеры перемагничивания, что делает их наиболее перспективными ММ среди химически устойчивых комплексов кобальта. В ходе выполнения настоящей работы нами был получен и охарактеризован первый представитель нового класса ММ – *tris*-пиразиноксиматных комплексов кобальта(II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе комплекса **1** (схема 1) использовали коммерчески доступные  $\text{NaHCO}_3$  и *n*-бутильную кислоту (Acros, Sigma-Aldrich) без дополнительной очистки. Органические растворители очищали по стандартным методикам [23]. 2-Ацетилпиразиноксим [24] и  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [25] получали по описанным в литературе методикам.

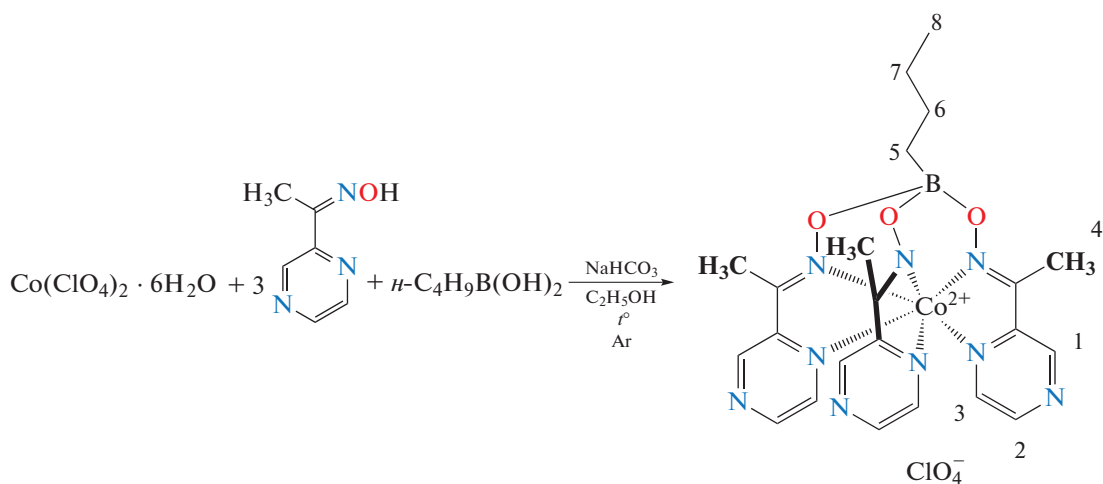


Схема 1. Схема синтеза комплекса 1.

**Синтез комплекса 1.** К раствору 2-ацетилпиридиноксида (378 мг, 2.76 ммоль) и *n*-бутилборной кислоты (97 мг, 0.95 ммоль) в этиловом спирте (10 мл) в атмосфере аргона добавляли гидрокарбонат натрия (132 мг, 1.58 ммоль) и  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (288 мг, 0.79 ммоль). Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч при перемешивании, затем отфильтровывали осадок и промывали его этиловым спиртом ( $2 \times 7$  мл), диэтиловым эфиром ( $2 \times 7$  мл), гексаном (7 мл) и экстрагировали ацетонитрилом ( $2 \times 7$  мл). Полученный экстракт отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха и высушивали в вакууме. Выход 93 мг (19%).

	C	H	N
Найдено, %:	41.48;	4.11;	19.71.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_7\text{ClCo}$			
вычислено, %:	41.61;	4.26;	19.86.

Масс-спектр (MALDI-TOF)  $m/z$ : 535  $[\text{M}]^+$ .  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; см. нумерацию атомов на схеме 1):  $\delta$ , м. д.: 1.59 (уш. с, 9H, 4), 16.92 (уш. с, 3H, 1), 19.61 (уш. с, 3H, 8), 32.39 (уш. с, 2H, 7), 56.3 (уш. с, 2H, 6), 79.38 (уш. с, 2H, 5), 84.27 (уш. с, 3H, 2), 381.49 (уш. с, 3H, 3).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса 1 регистрировали в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  на спектрометре Bruker Avance 600 (600.22 МГц). Величины химических сдвигов ( $\delta$ , м. д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя ( $^1\text{H}$  ЯМР 5.32 м. д.). Спектры записывали при следующих параметрах: диапазон спектра 555 м. д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 256. Для повышения отношения сигнал/шум полученные спады свобод-

ной индукции обрабатывали путем экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 10 Гц.

Квантово-химические расчеты для катионного фрагмента 1 проводили с использованием программного пакета ORCA v. 4 в рамках теории функционала плотности (DFT). Его геометрию оптимизировали без наложения симметричных ограничений с использованием негибридного функционала PBE [26] и базисного набора def2-TZVP [27]. Эффекты сольватации учитывали в рамках модели CPCM программного пакета ORCA v. 4. В качестве растворителя был выбран хлористый метилен, в растворе которого регистрировали спектры ЯМР. На основании теоретически полученной геометрии комплекса 1 рассчитывали его  $g$ -тензор и тензоры сверхтонкого взаимодействия для протонов и ядер углерода с использованием гибридного функционала PBE0 [28] и базисного набора def2-TZVP [27].

Магнитные измерения проводили на магнитометре Quantum Design PPMS-9. Мелкодисперсный порошкообразный образец комплекса 1 был суспендирован в матрице вазелинового масла внутри полиэтиленовой капсулы. Статическую магнитную восприимчивость измеряли в диапазоне температур 3–300 К во внешнем магнитном поле 5 кЭ. Учитывали диамагнитную поправку капсулы и масла; диамагнитный вклад комплекса 1 оценивали с использованием констант Паскаля [29]. Намагниченность образца измеряли при напряженности внешнего магнитного поля в диапазоне 0–5 Тл при температурах 2, 4 и 6 К. Измерения в переменном магнитном поле проводили в диапазонах частот 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц в осциллирующих полях амплитудой 5, 3 и 1 Э соответственно. Измерения проводили как в нулевом, так и в магнитном поле напряженностью 1 кЭ в диапазоне температур 2–16 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, спектроскопию ЯМР использовали для изучения строения и свойств диамагнитных соединений, и достаточно длительное время было широко распространено мнение, что регистрация спектров ЯМР парамагнитных соединений в значительной степени затруднена из-за большого электронного спинового момента, который вызывает быструю ядерную релаксацию и, как следствие, значительное уширение сигналов ЯМР. В то время как для некоторых соединений, в частности для комплексов марганца(II), такое суждение соответствует действительности, для ионов с быстрой электронной релаксацией, таких как высокоспиновые ионы кобальта(II) и железа(III), этот эффект не столь велик. Помимо влияния на ширину линии, присутствие неспаренных электронов приводит к смещению сигналов на шкале химического сдвига – парамагнитному сдвигу ЯМР. Ранее нами было показано, что спектроскопия ЯМР в ее парамагнитном варианте является эффективным методом изучения магнитных свойств ММ [30] и спиновых переключателей [31].

Химический сдвиг (1), наблюдаемый в спектре парамагнитного соединения, обусловлен несколькими вкладками: диамагнитным из-за экранирования ядра орбитальным движением спаренных электронов и парамагнитным, содержащим контактный и псевдоконтактный вклады:

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{кон}} + \delta_{\text{пк}}. \quad (1)$$

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

где  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  – радиус, полярный и азимутальный угол соответственно, в системе координат тензора магнитной восприимчивости  $\chi$ ,  $\Delta\chi_{\text{акс}}$ ,  $\Delta\chi_{\text{ром}}$  – аксиальная и ромбическая анизотропии тензора  $\chi$ .

В общем случае ориентация тензора магнитной восприимчивости в молекуле может быть произвольной, однако если молекула обладает аксиальной симметрией, то оси тензора сонаправлены с молекулярными осями высшего порядка, и в этом случае ромбическая составляющая  $\Delta\chi_{\text{ром}}$  исчезает, а выражение (3) для псевдоконтактного сдвига упрощается:

$$\delta_{\text{пк}} = \frac{1}{12\pi r^3} \left[ \Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right]. \quad (4)$$

Молекула комплекса **1** имеет псевдоось симметрии  $C_3$ , что позволяет использовать уравнение (4) для оценки псевдоконтактного сдвига. Итоговое выражение, использованное для моделирования экспериментальных данных, принимает следующий вид:

Контактный вклад ( $\delta_{\text{кон}}$ ) объясняется наличием спиновой плотности на ядре, которая пропорциональна константе сверхтонкого взаимодействия:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{A g_{\text{изо}} \mu_{\beta} S(S+1)}{\hbar 3\gamma_1 k T}, \quad (2)$$

где  $g_{\text{изо}}$  – изотропная величина  $g$ -тензора,  $\gamma_1$  – гиромагнитное отношение для наблюдаемого ядра,  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия. Поскольку практически не известны экспериментальные методы измерения констант сверхтонкого взаимодействия порядка 1 МГц, единственным способом оценить их величины является квантово-химический расчет. Ранее нами было показано, что теория функционала электронной плотности (DFT) в комбинации с гибридными функционалами позволяет рассчитать константы сверхтонкого взаимодействия с достаточной точностью [18, 21, 31].

Псевдоконтактный вклад ( $\delta_{\text{пк}}$ ) описывает диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядра и неспаренного электрона. Величина этого взаимодействия зависит не только от расстояния между ионом металла, выступающим в качестве центра локализации неспаренных электронов, и наблюдаемым ядром, но и от компонент вектора, соединяющего наблюдаемое ядро и ион, в системе координат тензора магнитной восприимчивости  $\chi$  (5):

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \frac{A g_{\text{изо}} \mu_{\beta} S(S+1)}{\hbar 3\gamma_1 k T} + \frac{1}{12\pi r^3} \left[ \Delta\chi_{\text{акс}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right]. \quad (5)$$

Для оценки диамагнитного вклада были использованы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диамагнитного аналога этого парамагнитного комплекса кобальта(II). Константы сверхтонкого взаимодействия и геометрию соединения рассчитывали с помощью квантово-химического расчета (см. экспериментальную часть). Аппроксимация экспериментальных химических сдвигов (рис. 1) привела к величине аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_{\text{акс}} = 2.26 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ , которая позволила смоделировать сдвиги всех ядер с превосходной схожимостью ( $R^2 = 0.998$ ). Полученная величина в несколько раз превышает таковую для большинства комплексов высокоспинового кобальта(II) с КЧ = 6 ( $0.7 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ ) [32], что свидетельствует о значительной магнитной анизотропии и является предпосылкой для использования комплекса **1** в качестве ММ.

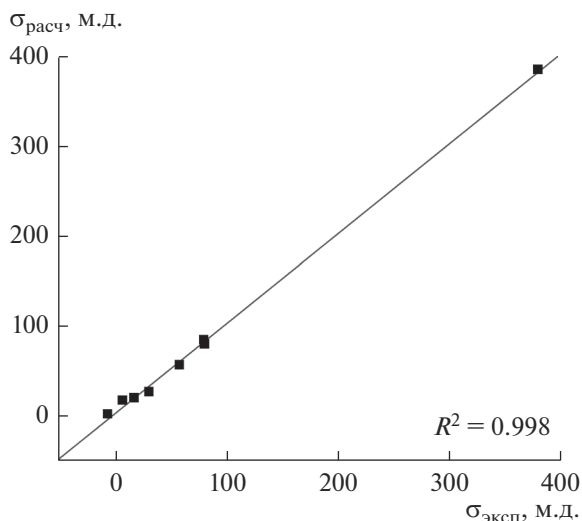


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов в спектре ЯМР <sup>1</sup>H комплекса 1.

В то время как спектроскопия ЯМР позволяет получить лишь предварительные данные о перспективах использования соединения в качестве ММ, метод магнитометрии, являясь основным методом изучения ММ, располагает более обширным набором инструментов и подходов для определения характеристик процессов релаксации намагниченности.

Магнитные свойства комплекса 1 исследовали методом магнитометрии в постоянном и переменном магнитных полях. Измерение статической магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) в интерва-

ле температур 120–300 К показало, что величины  $\chi T$  находятся в диапазоне от 3.0 до 3.1 см<sup>3</sup> К моль<sup>-1</sup> (рис. 2). Этот факт указывает на высокоспиновое состояние иона кобальта(II) в комплексе. Полученные значения превышают высокоспиновую величину (1.88 см<sup>3</sup> К моль<sup>-1</sup>), что является следствием наличия орбитального магнитного момента [33]. Увеличение  $\chi T$  с понижением температуры в диапазоне 3–100 К обусловлено большой магнитной анизотропией, в частности, наличием расщепления в нулевом поле. Одновременное моделирование магнитометрических данных – температурной зависимости статической магнитной восприимчивости и зависимости намагниченности от величины приложенного поля – производили в программе РНИ [34], используя следующий спин-гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{D}{\hbar} \left( S_z^2 - \frac{S^2}{3} \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} g B \hat{S}. \quad (6)$$

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была получена при следующих величинах компонент  $g$ -тензора:  $g_x = g_y = 2.49$ ,  $g_z = 2.68$  и энергии расщепления в нулевом поле  $D = -59.4$  см<sup>-1</sup>. При этом расчеты с использованием положительной величины  $D$  не позволили получить удовлетворительное описание экспериментальных данных теоретической кривой.

Большая отрицательная величина энергии расщепления в нулевом поле  $D = -59.4$  см<sup>-1</sup> может приводить к медленной магнитной релаксации намагниченности – основной характеристике мономолекулярных магнитов. Одним из подходов, позволяющих рассчитать времена релаксации намагниченности  $\tau$ , является моделирование данных

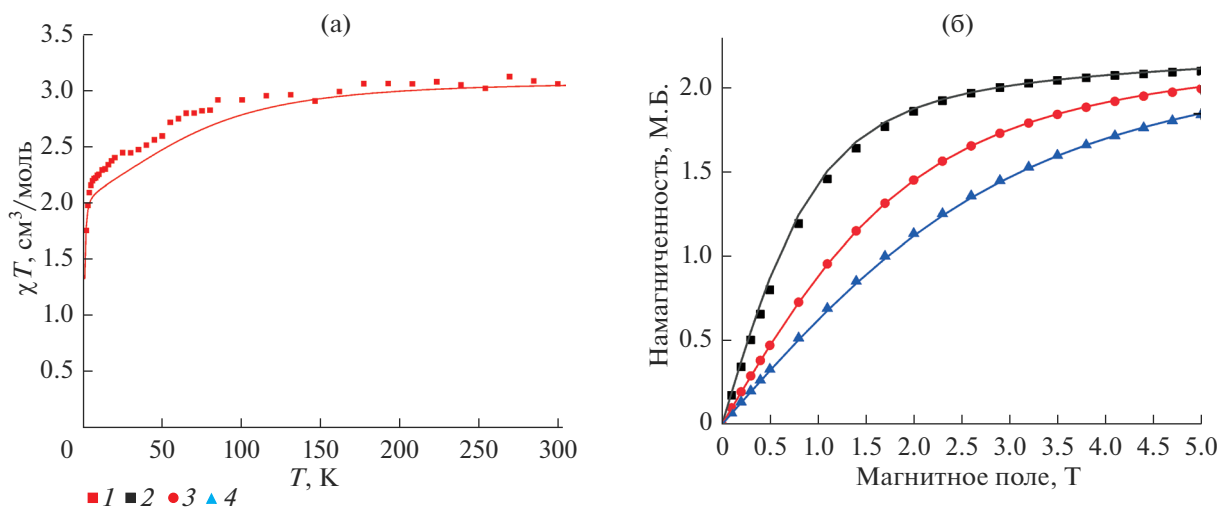


Рис. 2. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости для комплекса 1, зарегистрированная в постоянном внешнем магнитном поле 5 кЭ (1) – а; зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля для комплекса 1, зарегистрированные при температурах 2 (2), 4 (3) и 6 К (4). Сплошные линии соответствуют аппроксимации данных спин-гамильтонианом (6) – б.

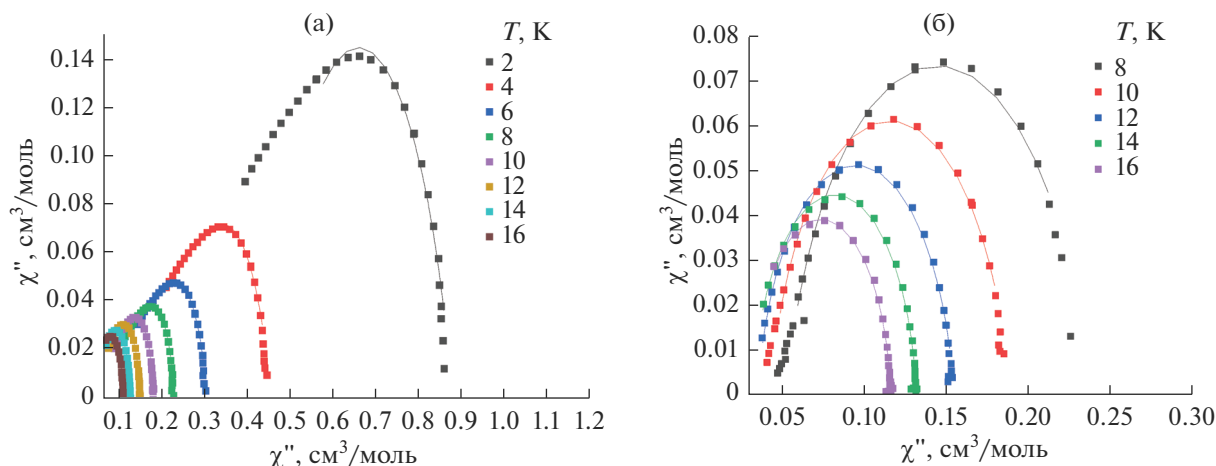


Рис. 3. Диаграммы Арганда для комплекса **1** в нулевом (а) и магнитном поле 1 кЭ (б). Сплошные линии соответствуют аппроксимациям в рамках модели Дебая.

динамической магнитной восприимчивости. Зависимость времен релаксации от температуры получали из аппроксимации зависимостей Арганда в рамках модели Дебая (рис. 3):

$$\chi'(\nu) = \chi_s + (\chi_T - \chi_s) \times \frac{1 + (\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}}, \quad (7)$$

$$\chi''(\nu) = (\chi_T - \chi_s) \times \frac{(\nu\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\nu\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\nu\tau)^{2-2\alpha}}, \quad (8)$$

где  $\nu$  – частота, Гц;  $\tau$  – время релаксации, с;  $\chi_s$ ,  $\chi_T$ ,  $\alpha$  – параметры.

В нулевом магнитном поле в интервале температур 2–6 К (рис. 3) время релаксации имеет постоянную величину, указывающую на существенный вклад эффекта квантового туннелирования намагниченности (КТН) [35]. С целью нивелирования эффекта КТН вследствие снятия вырождения уровней  $M_s = \pm S$  энергии во внешнем магнитном поле измерения динамики магнитного поведения проводили в поле напряженностью 1 кЭ. Экспериментальные зависимости времени релаксации от температуры аппроксимировали с помощью уравнения (9), учитывающего орбаховский, рамановский и прямой механизмы релаксации, а также КТН (рис. 4):

$$\tau^{-1} = AH^2T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp(-U/kT), \quad (9)$$

где  $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C$  и  $n$  – коэффициенты,  $H$  – напряженность магнитного поля,  $T$  – температура,  $U$  – энергетический барьер механизма релаксации Орбаха,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k$  – постоянная Больцмана.

Полученная из данных магнитометрии в постоянном поле величина энергии расщепления в нулевом поле  $D = -59.4 \text{ см}^{-1}$  может указывать на наличие высокого орбаховского барьера перемангничивания в  $118.8 \text{ см}^{-1}$  ( $U = 2|D|$ ) для систем  $S = 3/2$ . Однако аппроксимация данных показала, что релаксация намагниченности протекает в основном по механизму Рамана и КТН (в нулевом внешнем поле), в то время как механизм Орбаха чрезвычайно малоэффективен (см. подпись под рис. 4).

Для многих ранее известных ММ на основе иона кобальта(II) характерно преобладание механизма релаксации Рамана. Так, например, анало-

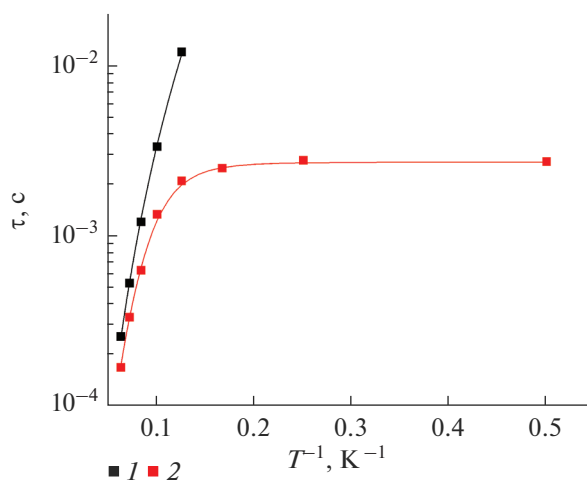


Рис. 4. Зависимости времени релаксации намагниченности от обратной температуры для комплекса **1** в нулевом магнитном поле (1) и в магнитном поле 1 кЭ (2). Сплошные линии соответствуют аппроксимации данных уравнения (4) с параметрами:  $A = 0$ ,  $\tau_0^{-1} = 0$ ,  $B_1 = 370$ ,  $B_2 = 1$ ,  $n = 5.34$ ,  $C = 0.0020$  ( $H = 0$ ) и  $C = 0.0013$  ( $H = 1 \text{ кЭ}$ ).

гичный *трис*-пиридиноксиматный комплекс кобальта [21] демонстрирует сходное поведение, но величина параметра  $|D|$  несколько больше. В то же время для аналогичного *трис*-имидазолксиматного комплекса было показано практически полное отсутствие КТН даже в нулевых магнитных полях [22]. При этом в случае *трис*-пиразолоксиматных комплексов наблюдался значительный вклад механизма релаксации Орбаха, в отличие от вышеперечисленных [18, 19]. Следует отметить, что все вышеуказанные комплексы имеют близкую геометрию координационного полиэдра (тригональная призма), а различия состоят лишь в ее незначительных структурных искажениях. Этот результат показывает, что даже незначительные структурные изменения могут существенным образом влиять на магнитные свойства парамагнитных комплексов переходных металлов и, как следствие, на их эффективность как мономолекулярных магнитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез нового клеточного *трис*-пиразиноксиматного комплекса кобальта(II), проявляющего свойства мономолекулярного магнита. Магнитные свойства были изучены методами статической и динамической магнитной восприимчивости, а также при помощи спектроскопии ЯМР. Комплекс характеризуется значительным отрицательным значением энергии расщепления в нулевом поле  $-59.4 \text{ см}^{-1}$ , указывающим на большой орбаховский барьер перемагничивания. Однако релаксация намагниченности комплекса происходит в основном по механизму Рамана, в то время как орбаховский механизм малоэффективен; схожее поведение характерно и для аналогичных *трис*-пиридиноксиматных комплексов кобальта(II).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20369). Элементный анализ и измерение магнитных свойств проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН и Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A. *u др.* // Nature. 1993. V. 365. № 6442. P. 141.
2. Sessoli R., Powell A.K. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 19–20. P. 2328.
3. Frost J.M., Harriman K.L., Murugesu M. // Chemical Science. 2016. V. 7. № 4. P. 2470.

4. Aromí G., Brechin E.K. // Single-molecule magnets and related phenomena. Springer, 2006. P. 1.
5. Mannini M., Pineider F., Sainctavit P. *et al.* // Nature Materials. 2009. V. 8. № 3. P. 194.
6. Bogani L., Wernsdorfer W. // Nanoscience And Technology: Coll. Rev. Nature J. 2010. P. 194.
7. Winpenny R.E. // Angewandte Chemie Int. Edition. 2008. V. 47. № 42. P. 7992.
8. Liddle S.T., van Slageren J. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 19. P. 6655.
9. Goodwin C.A., Ortu F., Reta D. *et al.* // Nature. 2017. V. 548. № 7668. P. 439.
10. Liu J., Chen Y.-C., Liu J.-L. *u др.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. T. 138. № 16. P. 5441.
11. Chen Y.-C., Liu J.-L., Ungur L. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 8. P. 2829.
12. Craig G., Murrie M. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 8. P. 2135.
13. Gregson M., Chilton N.F., Ariciu A.-M. *et al.* // Chemical Science. 2016. V. 7. № 1. P. 155.
14. Freedman D.E., Harman W.H., Harris T.D. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 4. P. 1224.
15. Yao X.-N., Du J.-Z., Zhang Y.-Q. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 139. № 1. P. 373.
16. Rechkemmer Y., Breitgoff F.D., Van Der Meer M. *et al.* // Nature Comm. 2016. V. 7. P. 10467.
17. Bunting P.C., Atanasov M., Damgaard-Møller E. *et al.* // Science. 2018. V. 362. № 6421. P. eaat7319.
18. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
19. Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. *et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. № 20. P. 4111.
20. Voloshin Y., Belaya I., Krämer R. Springer, 2017.
21. Pavlov A.A., Savkina S.A., Belov A.S. *et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6943.
22. Pavlov A.A., Aleshin D., Savkina S. *et al.* // Chem. Phys. Chem. 2019.
23. Armarego W.L. Butterworth-Heinemann, 2017.
24. Aakeröy C.B., Sinha A.S., Epa K.N. *et al.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 92. P. 11289.
25. Hynes M.J., O'Shea M.T. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983. № 2. P. 331.
26. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. C. 3865.
27. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
28. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
29. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
30. Pavlov A.A., Nehrkor J., Pankratova Y. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 8201. <https://doi.org/10.1039/C9CP01474H>
31. Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A. *et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759.
32. Bertini I., Luchinat C., Parigi G. *et al.* Elsevier, 2016. V. 2.
33. Zadrozny J.M., Atanasov M., Bryan A.M. *et al.* // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 1. P. 125.
34. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. *et al.* // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. № 13. P. 1164.
35. Gatteschi D., Sessoli R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 3. P. 268.