

УДК 546.73:539.26

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С АБНОРМАЛЬНО КООРДИНИРОВАННЫМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

© 2023 г. П. А. Петров^{1, *}, С. А. Николаевский^{2, **}, Д. С. Ямбулатов², Т. С. Сухих¹,
А. А. Старикова³, М. А. Кискин², М. Н. Соколов¹, И. Л. Еременко²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: panah@niic.nsc.ru

**e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

При взаимодействии пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ и генерированного *in situ* N-гетероциклического карбена IPrPh (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-2-фенилимидазол-4-илиден) выделены разнолигандные комплексы $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (I), $[\text{Co}_2(\text{Piv})_{2.8}(\text{O}^t\text{Bu})_{1.2}(\text{IPrPh})_2]$ (II) и $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (III). Структуры II · C_6H_{14} и III установлены методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2216724 и 2216725 соответственно). Обменные спин-спиновые взаимодействия между магнитными ионами Co^{2+} в полученных соединениях оценены посредством квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: кобальт, карбоксилаты, карбены, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X22600527, **EDN:** YJHFWF

В последнее время органические лиганды, принадлежащие к классу N-гетероциклических карбенов (ННС), превратились в мощный инструмент, позволяющий осуществлять синтез металло-органических соединений самых разнообразных структурных типов, обладающих прежде всего нетривиальными каталитическими свойствами [1, 2]. Именно эта особенность карбеновых комплексов определяет востребованность разработки новых удобных способов их получения. При этом следует заметить, что комплексы кобальта (в различных степенях окисления) с ННС изучены в значительно меньшей степени по сравнению с карбеновыми производными благородных металлов. Однако среди известных представителей этого типа соединений комплексы магнитоактивного кобальта характеризуются весьма нетривиальной геометрией и электронным строением [3–8]. Это приводит к высокой реакционной способности кобальтовых комплексов по отношению к малым молекулам [9, 10], а также появлению ряда различных полезных функциональных свойств [11–18]. Добавим, что аддукты иминов кобальта(II) с N-гетероциклическими карбенами обладают свойствами молекулярных магнитов (single molecule magnets, SMM) и демонстрируют одни из наибольших на

сегодняшний день значений барьеров перемагничивания среди комплексов 3d-металлов [19].

Особенностью N-гетероциклических карбенов имидазолинового ряда является возможность координации к иону-комплексобразователю двумя способами – по нормальному (через атом C(2)) и аномальному (через атом C(4)) типу (схема 1а, 1б). Аномально координированные карбены рассматриваются как более сильные σ-доноры, что потенциально может существенно влиять на магнитные свойства их комплексов. Координация производных имидазола исключительно по аномальному типу может быть осуществлена при введении арильного заместителя в положение 2 гетероцикла [20]. Карбен с фенильным заместителем (**IPrPh**) не был получен в индивидуальном виде, тогда как карбен с бифенильным заместителем (**IPrBp**) был выделен и охарактеризован методом РСА [21] (схема 1).

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по разработке синтетических подходов к гомо- и гетерометаллическим карбоксилатным комплексам с N-гетероциклическими карбенами [22–24] и посвящена поиску методов получения аддуктов пивалата кобальта(II) с аномально координированным N-гетероцикли-

ческим карбеном IPrPh. Электронное строение, геометрические характеристики и магнитные свой-

ства полученных комплексов изучены посредством квантово-химического моделирования.

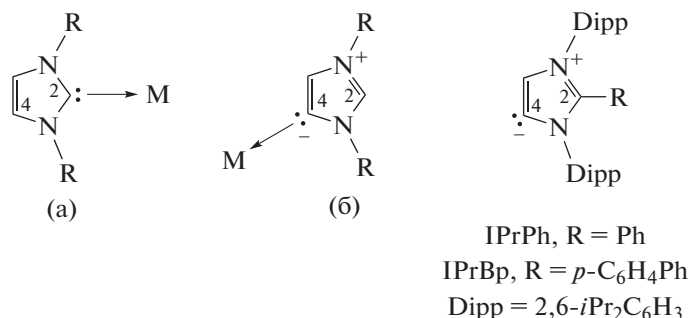


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [25]. Пролиганд IPrPh · HI получали по литературной методике [20]. ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез [Co₂(Piv)₄(IPrPh)₂] (I). Смесь [Co(Piv)₂]_n (95 мг, 0.364 ммоль), IPrPh · HI (216 мг, 0.364 ммоль) и KN(SiMe₃)₂ (75 мг, 0.357 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~20 мл ТГФ. После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, после чего охлаждали и упаривали досуха. Твердый остаток экстрагировали 15 мл гексана, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в вакуумированную Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались темно-синие кристаллы I · C₆H₁₄. (Стандартная методика кристаллизации в Г-образной ампуле детально описана в [26] и наглядно проиллюстрирована в дополнительном материале к ней.) Выход 90 мг (34%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3086 сл, 2963 с, 2929 ср, 2870 ср, 1606 с, 1574 с, 1481 ср, 1469 ср, 1418 ср, 1356 ср, 1223 ср, 1133 ср, 1058 сл, 915 ср, 891 ср, 837 ср, 778 ср., 760 ср, 718 сл, 691 ср, 609 ср.

Найдено, %: C 70.85; H 8.00; N 3.65.

Для C₈₆H₁₁₆N₄O₈Co₂

вычислено, %: C 71.15; H 8.05; N 3.86.

Синтез [Co₂(Piv)_{2.8}(O'Bu)_{1.2}(IPrPh)₂] (II). Смесь [Co(Piv)₂]_n (132 мг, 0.505 ммоль), IPrPh · HI (302 мг, 0.509 ммоль) и KO'Bu (62 мг, 0.521 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~20 мл ТГФ. После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры полученный синий раствор нагревали при 60°C в течение 18 ч, после чего охлаждали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали 15 мл гексана, синий экстракт фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались темно-синие кристаллы II · C₆H₁₄, пригодные для PCA. Выход 120 мг (32%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3083 ср, 2964 с, 2929 ср, 2871 ср, 1610 с, 1597 с, 1574 с, 1492 ср, 1480 ср, 1469 ср, 1417 ср, 1395 ср, 1354 ср, 1255 сл, 1221 ср, 1104 ср, 1059 сл, 935 ср, 887 ср, 803 ср, 778 ср, 761 ср, 717 сл, 692 ср, 608 ср, 554 сл.

Найдено, %: C 72.85; H 8.50; N 3.55.

Для C_{90.8}H₁₃₀N₄O_{6.8}Co₂

вычислено, %: C 72.50; H 8.71; N 3.72.

Синтез [Co₃(μ₃-O)(Piv)₄(IPrPh)₂] (III). Смесь [Co(Piv)₂]_n (88 мг, 0.337 ммоль), IPrPh · HI (200 мг, 0.337 ммоль) и KN (15 мг, 0.374 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении жидким азотом ~15 мл Et₂O. После самопроизвольного отогревания смеси перемешивали полученную суспензию при комнатной температуре в течение 7 сут до прекращения выделения газа. Раствор фильтровали через стеклянный фильтр (G4) и запаивали в Г-образную ампулу. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образо-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур II · C₆H₁₄ и III

Параметр	Значение	
	II · C ₆ H ₁₄	III
Брутто-формула	C _{90.8} H ₁₃₀ N ₄ O _{6.8} Co ₂	C ₈₆ H ₁₁₆ N ₄ O ₉ Co ₃
<i>M</i>	1504.24	1526.61
Сингония, пр. группа	Моноклинная, <i>Pn</i>	Ромбическая, <i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	12.6011(10)	24.3085(13)
<i>b</i> , Å	18.9011(13)	15.0124(10)
<i>c</i> , Å	19.0367(17)	23.4046(16)
α, град	90	90
β, град	101.764(3)	90
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	4438.8(6)	8541.0(9)
<i>Z</i>	2	4
μ, мм ⁻¹	0.426	0.630
<i>F</i> (000)	1622	3252
Размер кристалла, мм	0.19 × 0.11 × 0.09	0.16 × 0.12 × 0.12
Область сбора данных 2θ, град	3.568–54.206	4.312–49.424
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Число измеренных, независимых и наблюдаемых (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) отражений	34926, 16304, 13259	76367, 14547, 12634
<i>R</i> _{int}	0.0251	0.0656
Число уточняемых параметров	1022	964
Число ограничений	55	25
GOOF	1.021	1.040
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0382, 0.0900	0.0409, 0.0943
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все отражения)	0.0520, 0.0975	0.0514, 0.1002
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.34/–0.28	0.32/–0.50

валились темно-синие кристаллы III, пригодные для PCA. Выход 45 мг (26%).

ИК-спектр (КВ; ν, см⁻¹): 2964 с, 2929 ср, 2870 ср, 1560 с, 1481 ср, 1465 ср, 1459 ср, 1414 ср, 1400 ср, 1356 ср, 1222 ср, 1059 сл, 887 сл, 803 сл, 780 сл, 761 сл, 720 сл, 695 сл, 608 ср, 597 сл.

Найдено, %: С 67.45; Н 7.35; N 3.70.

Для C₈₆H₁₁₆N₄OCo₃

вычислено, %: С 67.66; Н 7.66; N 3.67.

PCA. Все монокристалльные структурные исследования II · C₆H₁₄ и III проведены по стандарт-

ной методике на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником IμS 3.0 (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, фокусирующие зеркала Монтея). Интенсивности отражений измерены методом ω-сканирования узких (0.5°) фреймов. Редукция данных проведена с помощью пакета программ Apex3 [27]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [28] и уточнены с использованием программы SHELXL [29] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [30]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные $\text{II} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2216724, 2216725 соответственно) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

Квантово-химические расчеты. Расчеты проводили с помощью программы Gaussian 16 [31] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [32] и базисного набора Def2-SVP. Учет дисперсионных взаимодействий выполняли с применением эмпирической поправки D3BJ [33], использование которой позволяет корректно воспроизводить геометрические параметры, полученные в результате РСА [34, 35]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Вычисление параметров обменного спин-спинового взаимодействия (J , см^{-1}) осуществляли в рамках формализма “нарушенной симметрии” (broken symmetry, BS) [36] с исполь-

зованием метода обобщенной проекции спина, предложенного Ямагучи [37]. Графические изображения оптимизированных молекулярных структур созданы при помощи программы ChemCraft [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения комплексов пивалата кобальта $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ с N-гетероциклическим карбеном IPrPh использованы три подхода, основанные на взаимодействии его предшественника IPrPh · HI с основаниями $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, KO^tBu и KH , так как целевой карбен имеет ограниченную устойчивость. В первом случае кристаллизация продукта реакции из гексана привела к выделению кристаллов комплекса состава $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$). Однако качество выделенных монокристаллов оказалось крайне невысоким и позволило нам установить лишь структурную модель. Предпринятые попытки получить качественные монокристаллы из других растворителей были безуспешными. Файл кристаллографической информации, содержащий структурную модель $\text{I} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, депонирован в КБСД как частное сообщение под номером 2216723 и не ассоциирован с данной статьей.

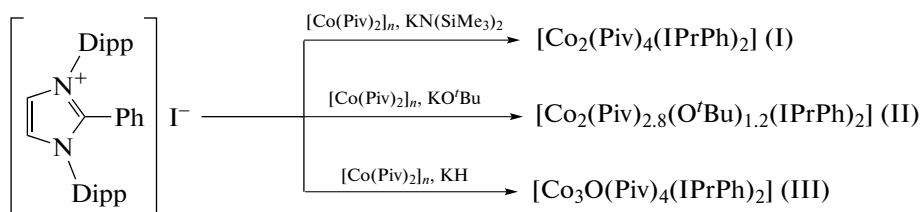


Схема 2.

По реакции $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, IPrPh · HI и *трет*-бутилата калия был выделен комплекс $[\text{Co}_2(\text{Piv})_{2.8}(\text{O}^t\text{Bu})_{1.2}(\text{IPrPh})_2]$ (II), содержащий разные анионные лиганды. Молекула комплекса II представляет собой centrosymmetric димер, в структуре которого две мостиковые позиции занимают пивалат- и *трет*-бутилата-анионы, находящиеся в соотношении 2 : 3 (рис. 1). Координационную сферу атомов Co дополняют концевые K^+ -координированные пивалат-анионы и молекулы карбена IPrPh. В структуре $\text{II} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ также присутствуют водородные связи между СН-группами карбеновых лигандов и свободными атомами O концевых пивалат-анионов ($\text{C}(21) \cdots \text{O}(6)$ 3.156(7) Å, $\angle \text{C}(21)\text{H}(21)\text{O}(6)$ 171.4°; $\text{C}(54) \cdots \text{O}(2)$ 3.217(8) Å, $\angle \text{C}(54)\text{H}(54)\text{O}(2)$ 173.3°). Расстояние $\text{Co} \cdots \text{Co}$ составляет 3.223(3) Å.

При взаимодействии $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$, IPrPh · HI и гидрида калия выделен трехъядерный комплекс $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-O})(\text{Piv})_4(\text{IPrPh})_2]$ (III). В его структуре три атома кобальта соединены μ_3 -мостиковым атомом O, а также тремя мостиковыми пивалат-анионами, попарно связывающими атомы кобальта (рис. 2). Атомы Co(1) и Co(2) дополнительно координированы карбеновыми лигандами, тогда как атом Co(3) — четвертым пивалат-анионом. Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ во фрагменте с концевым пивалатным анионом ($\text{Co}(3)-\text{O}(7)$ 1.951(4), $\text{Co}(3)-\text{O}(8)$ 2.721(5) Å), а также длины связей $\text{C}-\text{O}$ (1.286(7) и 1.238(7) Å) вряд ли позволяют рассматривать его координированным по хелатному типу. С этим заключением согласуются результаты DFT-расчетов, которые привели к модели с аналогичной альтернативой связей $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ (рис. 3). Расстояния $\text{Co}-\text{C}$ в комплексе III (2.007(5) и 2.014(5) Å) несколько меньше таковых в комплексе II, но

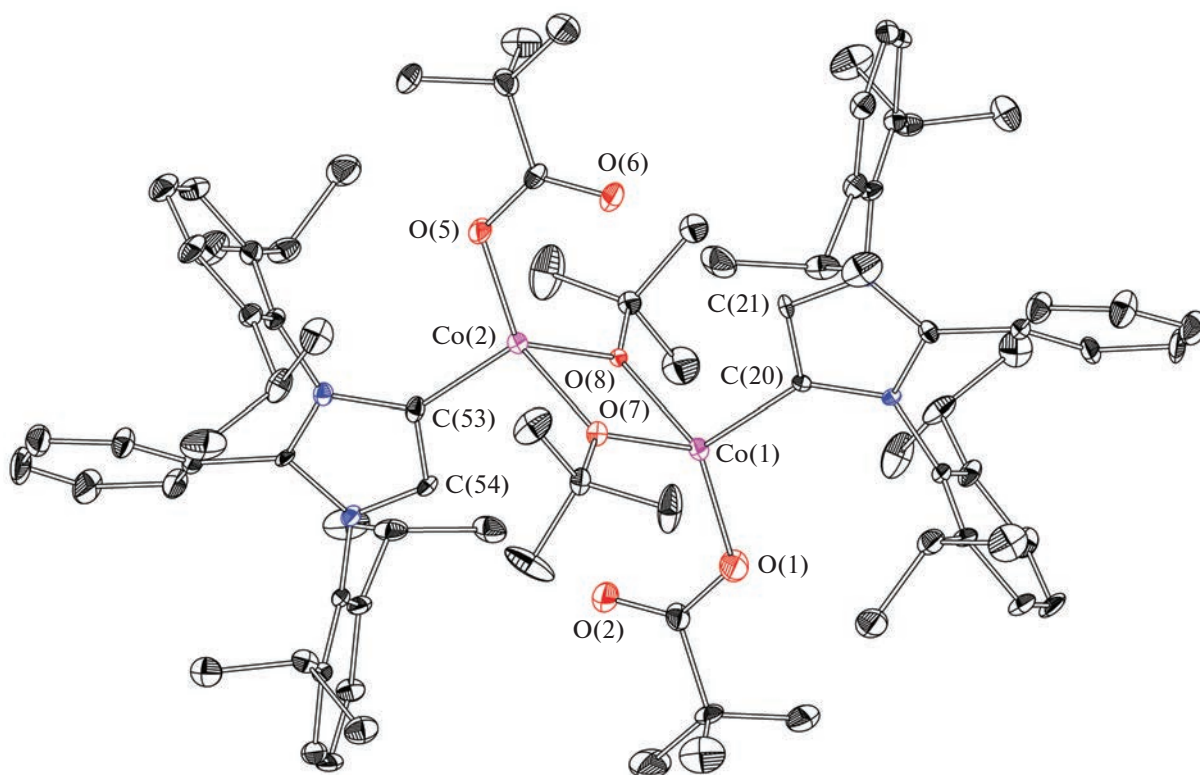


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса II. Изображены тепловые эллипсоиды с 20%-ной вероятностью, мостиковые пивалат-анионы и атомы водорода не показаны.

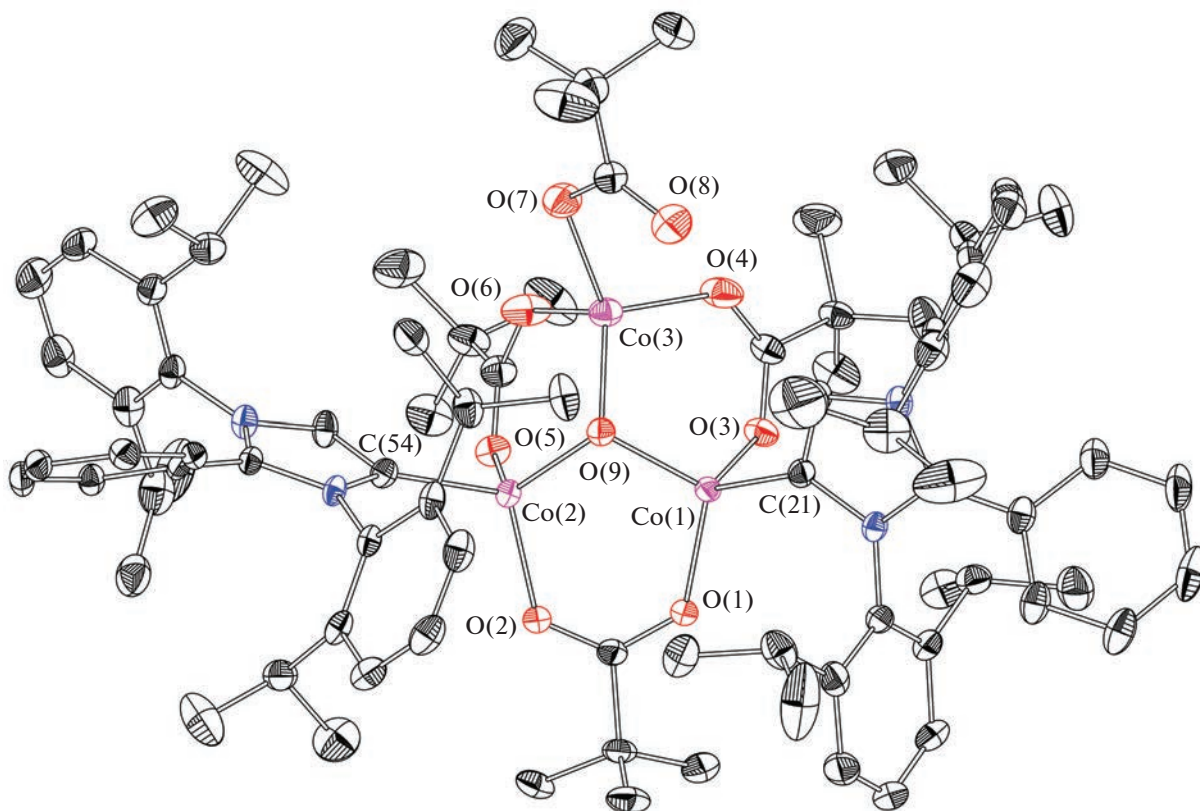


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса III. Изображены тепловые эллипсоиды с 30%-ной вероятностью, атомы H не показаны.

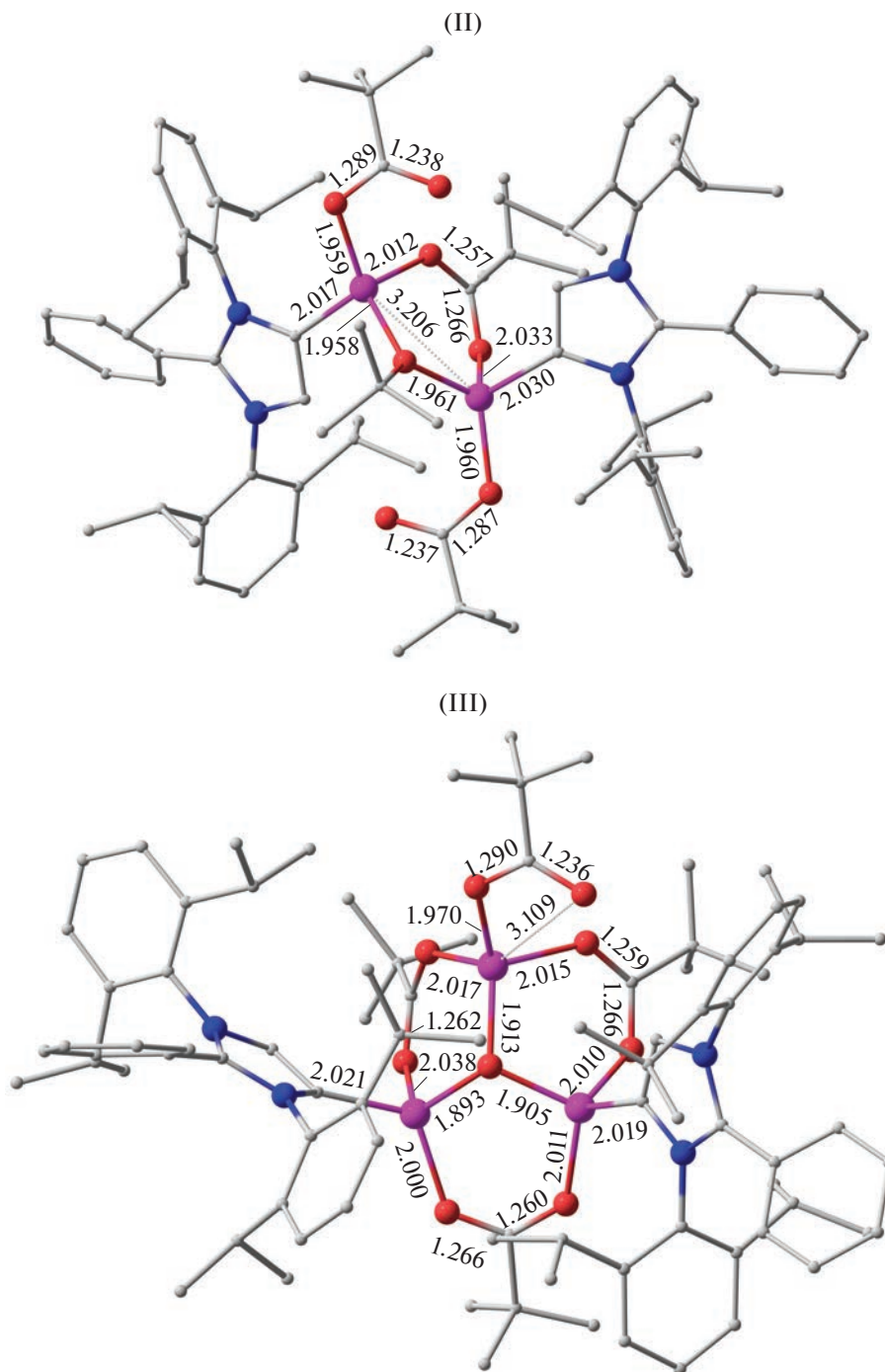


Рис. 3. Оптимизированные геометрии комплексов II и III, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP + D3BJ. Атомы водорода не показаны, длины связей даны в Å.

близки к длинам связей для других координационных соединений Co с абnormally координированными карбенами [39]. Сумма углов при шапочном атоме кислорода O(9) равна 328.9°. Расстояния до шапочного атома O в фрагменте Co₃O изменяются в пределах 1.864(3)–1.905(4) Å, причем наименьшие

длины связей соответствуют атомам кобальта с координированным карбеновым лигандом. В структуре III также присутствует слабая водородная связь между СН-группой одного из карбеновых лигандов и свободным атомом O концевой пивалат-аниона (C(22)⋯O(8) 3.413(7) Å, ∠C(22)H(22)O(8) 173.1°).

Таблица 2. Спин (S), полная энергия (E), значение ператора квадрата спина (S^2) в комплексах II и III, рассчитанные методом B3LYP/Def2-SVP + D3BJ

Комплекс	S	E , ат. ед.	S^2
II	3	–6817.156449	12.012
II BS	0	–6817.156917	2.999
III	9/2	–8388.343681	24.769
III BS1	3/2	–8388.346291	6.720
III BS2	3/2	–8388.347142	6.708

Согласно результатам квантово-химических расчетов (табл. 2, рис. 3), в рассмотренных комплексах II и III ионы Co^{2+} находятся в высоко-спиновом состоянии, о чем свидетельствуют значения спиновой плотности на металлоцентрах ($q_s^M \approx 2.8$). Геометрия биядерного фрагмента и расстояние $\text{Co} \cdots \text{Co}$ в комплексе II, составляющее 3.21 Å, способствуют возникновению слабого антиферромагнитного связывания спинов неспаренных электронов ионов кобальта(II) ($J = -11 \text{ см}^{-1}$). Переход к соединению III сопровождается усилением обмена ($J_1 = -52 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -32 \text{ см}^{-1}$) между ионами Co^{2+} . При этом его антиферромагнитный характер, возможно, определяется как наличием мостиковых групп с высокой делокализацией электронной плотности в мостиковых фрагментах $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ и $\text{Co}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Co}$, так и отсутствием серьезного спин-орбитального вклада.

Таким образом, нами найдены новые подходы к синтезу разнолигандных комплексов кобальта с аномальным N-гетероциклическим карбеном, состав которых определяется методом эффективной генерации карбена *in situ*. Кроме того, использование метода DFT для моделирования магнитных свойств синтезированных соединений позволило выявить антиферромагнитные каналы спин-спиновой обмена между парамагнитными ионами кобальта(II).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools / Ed. Diez-Gonzalez S. Croydon (UK): The Royal Society of Chemistry, 2016.

2. Hopkinson M.N., Richter C., Schedler M., Glorius F. // *Nature*. 2014. V. 510. P. 485.
3. Wang D., Leng X., Ye S., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 7731.
4. Sinha N., Pfund B., Wegeberg C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 9859.
5. Smith J.M., Long J.R. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 11223.
6. Zolnhofer E.M., Käß M., Khusniyarov M.M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 15072.
7. Massard A., Braunstein P., Danopoulos A.A. et al. // *Organometallics*. 2015. V. 34. P. 2429.
8. Bellan E.V., Poddelsky A.I., Protasenko N.A. et al. // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1. P. 2988.
9. Hu X., Castro-Rodriguez I., Meyer K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13464.
10. Gao Y., Li G., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2239.
11. Tokmic K., Markus C.R., Zhu L., Fout A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 11907.
12. Wang D., Lai Y., Wang P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 12847.
13. Mo Z., Xiao J., Gao Y., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 17414.
14. Liu Y., Deng L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 1798.
15. Yu R.P., Darmon J.M., Milsman C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 13168.
16. Harris C.F., Bayless M.B., van Leest N.P. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 12421.
17. Deng L., Bill E., Wieghardt K., Holm R.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 11213.
18. Tokmic K., Greer R.B., Zhu L., Fout A.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 14844.
19. Yao X.-N., Du J.-Z., Zhang Y.-Q. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 37.
20. Ghadwal R.S., Reichmann S.O., Herbst-Irmer R. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 4247.
21. Rottschäfer D., Glodde T., Neumann B. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 2027.
22. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 508. P. 119643.
23. Yambulatov D.S., Petrov P.A., Nelyubina Y.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 293.
24. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 624.
25. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. N.Y.: Wiley, 1972.
26. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Konchenko S.N. // *Polyhedron*. 2017. V. 129. P. 60.
27. Apex3 software suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
28. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
29. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.

30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision C. 01. Wallingford: Gaussian, 2016.
32. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2155.
33. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
34. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Tsys K.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 875.
35. Tsys K.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 205.
36. Noodleman L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5737.
37. Shoji M., Koizumi K., Kitagawa Y. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 432. P. 343.
38. Chemcraft. Version 1.8. 2014. <http://www.chemcraft-prog.com>
39. Ghadwal R.S., Lamm J.-H., Rottschäfer D. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 7664.