

СТРОЕНИЕ N-МЕТИЛБЕНЗОИЛГИДРОКСАМАТА МЕДИ(II) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

© 2023 г. А. В. Ротов¹, И. А. Якушев¹, В. И. Жиллов¹, А. Б. Корнев², Е. А. Уголкина¹,
Н. Н. Бреславская¹, Е. Н. Тимохина³, Н. Н. Ефимов^{1, *}, В. В. Минин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

*e-mail: nnefimov@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии и стационарной спектроскопии ЭПР в растворе изучено геометрическое строение соединения CuL_2 , где $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, (I). В кристаллическом состоянии I представляет собой многоядерный комплекс цепочечной структуры. По данным ЭПР, в замороженном растворе комплекс I существует в виде трех форм: двух моноядерных и одной биядерной. Определены магнитно-резонансные параметры и концентрации форм в замороженном растворе. В рамках неограниченного метода теории функционала плотности (DFT) выполнены расчеты электронной структуры комплекса с полной оптимизацией геометрии всех систем.

Ключевые слова: комплексы меди(II), гидроксамовые кислоты, рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, электронное строение комплексов

DOI: 10.31857/S0132344X2370024X, **EDN:** POYWVV

Как сами гидроксамовые кислоты, так и комплексные соединения металлов с ними могут существовать в виде различных изомеров и полимолекулярных структур [1]. Большинство N-замещенных гидроксаматов меди(II) в кристаллическом состоянии являются моноядерными плоско-квадратными комплексами с *транс*-координацией лигандов [2–5]. В настоящее время известно структурно охарактеризованное биядерное соединение $[\text{CuL}_2]_2$ ($\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$) [6]. Кристаллические гидроксаматы меди при растворении в органических растворителях при комнатной температуре существуют в виде двух форм, спектры ЭПР которых характерны для моноядерных комплексов. При этом различия параметров спектров ЭПР мономерных форм объясняют сосуществованием в растворе *цис*- и *транс*-изомеров комплексов. По данным ЭПР, обе формы комплекса присутствуют в растворе как при комнатной температуре, так и в низкотемпературном стекле. При охлаждении раствора комплексов гидроксаматов меди(II) ниже температуры замерзания растворителя в спектрах ЭПР помимо мономерных форм CuL_2 могут

существовать димерные формы $[\text{CuL}_2]_2$ [6, 7]. В спектрах стационарного ЭПР не удается зарегистрировать сверхтонкую структуру спектра (СТС), обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с атомами лигандов. Однако известны литературные данные импульсного ЭПР о дополнительном сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с атомами азота лигандов в гидроксаматах $\text{Cu}(\text{II})$ [8].

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено строение гидроксамата меди(II) CuL_2 , где $\text{L} = \text{R}_1\text{N}(\text{O})-(\text{O})\text{CR}_2$, $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, (I). Методом спектроскопии ЭПР определено строение комплекса при растворении в толуоле. В рамках метода теории функционала плотности (DFT) выполнены расчеты электронной структуры комплексов меди с полной оптимизацией геометрии всех систем. На этой основе определены магнитные параметры соединения I и проведено их сравнение с экспериментальными данными ЭПР.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{16}H_{16}N_2O_4Cu$
<i>M</i>	363.85
Цвет, габитус	Зеленый, призма
Размеры кристалла, мм	$0.045 \times 0.030 \times 0.025$
Температура съемки, К	150(2)
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Орторомбическая
Пр. группа	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	6.7643(3)
<i>b</i> , Å	14.3222(7)
<i>c</i> , Å	31.2441(15)
<i>V</i> , Å ³	3026.9(2)
<i>Z</i>	8
ρ (выч.), г/см ³	1.597
μ , мм ⁻¹	1.465
<i>F</i> (000)	1496
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.608–30.605
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9, -20 \leq k \leq 20, -44 \leq l \leq 44$
Измерено отражений	47535
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	4656 (0.0392)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3793
Отражения/ограничения/параметры GOOF	4656/0/210 1.089
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.0793$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0495, wR_2 = 0.0839$
Остаточная электронная плотность, (min/max), e Å ⁻³	-0.326/0.494

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I синтезирован по методике, приведенной в [9]. Для более точной интерпретации спектров ЭПР синтез образцов проводили с использованием только одного изотопа меди ⁶⁵Сu.

РСА монокристалла соединения I, полученного при медленном испарении раствора комплекса в толуоле, проведен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования при температуре 150 К ($\lambda = 0.71073$ Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates IμS 3.0). Определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей экспериментальных наборов отражений для I выполнены с помощью пакета программ Bruker APEX3 [10]. Учет поглощения проведен по программе SADABS [10]. Структура расшифрована прямыми методами [11] и уточнена полноматричным МНК по *F*² [12] в анизотропном приближении для всех неводород-

ных атомов без применения ограничений на геометрические или тепловые параметры атомов в модели. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с *U*_{izo}(H), равным 1.5*U*_{eq}(C) для атомов водорода метильных групп и 1.2*U*_{eq}(C) для атомов водорода фенильных заместителей. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [12] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [13].

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I приведены в табл. 1, значения наиболее важных длин связей и углов – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров структуры I депонирован в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2128056; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Elexsys-E680X фирмы BRUKER в ЦКП

ИОНХ РАН (Москва, Российская Федерация). Рабочая частота спектрометра ~9.8 ГГц (X-диапазон). Растворы комплексов охлаждали до $T = 100$ К с помощью термоблока “Oxford Instruments”.

Параметры спиновых гамильтонианов (СГ) комплексов определяли методом наилучшего приближения между экспериментальным и теоретическим спектрами минимизацией функционала ошибки [14]:

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N,$$

где Y_i^E – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным шагом по магнитному полю H ; Y_i^T – теоретические значения при тех же значениях поля H ; N – число точек. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лорентца и Гаусса [15]. В соответствии с теорией релаксации [16] ширину линий задавали выражением:

$$\Delta H = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2,$$

где m_I – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, α , β , γ – параметры. В ходе минимизации варьировали относительные концентрации комплексов, g -факторы, константы СТС, параметры ширины и формы линий для каждого комплекса, для димера варьировали также параметры расщепления в нулевом поле D и ромбического искажения E , расстояние между точечными диполями R , ξ – угол между радиусом-вектором, соединяющим атомы металла и осью z локального окружения металла, η – угол между осью X и проекцией радиуса-вектора, соединяющего атомы металла, на плоскость XY .

Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии всех систем выполнены в рамках неограниченного метода DFT с функционалом BP86 [17, 18] и валентно-расщепленным базисным набором def2-TZVP [18]; использовалась интеграционная сетка Grid4 (в номенклатуре ORCA). Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Расчеты магнитных параметров в соответствии с рекомендациями [19] проводили в приближении V3PW91/def2-TZVP [20–22] в сочетании с вспомогательным базисным набором aug-cc-pVTZ-J [23] на атоме металла и интеграционной сеткой Grid6. Все расчеты выполнены по программе ORCA version 4.2.3 [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, комплекс I кристаллизуется без включения растворителя в структуру кристалла в орторомбической пространственной группе $Pbca$. Все атомы

Таблица 2. Избранные расстояния (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	d , Å
Cu(1)–O(1)	1.9335(12)
Cu(1)–O(2)	1.9494(12)
Cu(1)–O(3)	1.9314(12)
Cu(1)–O(4)	1.9525(12)
Cu(1)–O(1) ^{#1}	2.5963(14)
Cu(1)–O(3) ^{#2}	2.6106(13)
Угол	ω , град
O(1)Cu(1)O(2)	83.72(5)
O(3)Cu(1)O(4)	83.77(5)
O(2)Cu(1)O(3)	95.34(5)
O(1)Cu(1)O(4)	97.19(5)
O(2)Cu(1)O(4)	178.20(5)
O(1)Cu(1)O(3)	179.02(5)
O(3)Cu(1)O(1) ^{#1}	83.88(5)
O(1)Cu(1)O(1) ^{#1}	96.31(5)
O(2)Cu(1)O(1) ^{#1}	86.70(5)
O(4)Cu(1)O(1) ^{#1}	91.64(5)
O(3)Cu(1)O(3) ^{#2}	96.32(5)
O(1)Cu(1)O(3) ^{#2}	83.45(5)
O(2)Cu(1)O(3) ^{#2}	90.66(5)
O(4)Cu(1)O(3) ^{#2}	90.99(5)
O(1) ^{#1} Cu(1)O(3) ^{#2}	177.36(4)
Операция симметрии ^{#1}	$x + 1/2, y, -z + 3/2$
Операция симметрии ^{#2}	$x - 1/2, y, -z + 3/2$

независимой части элементарной ячейки находятся в общем положении (рис. 1), и ближайшее координационное окружение атомов меди(II), являющихся в данном случае центральными атомами комплекса, представлено атомами кислорода лигандов с равномерным распределением межатомных расстояний Cu(1)–O в пределах 1.9314(12)–1.9525(12) Å, что близко к аналогичным расстояниям в ранее описанных структурах [5], хотя и несколько превышает их. Углы OCu(1)O находятся в пределах от 83.72(5)° до 97.19(5)°. Атом Cu(1) практически не выходит из плоскости O(1)–O(2)–O(3)–O(4); отклонение составляет всего 0.0113(6) Å, в то время как основные плоскости противоположащих лигандов, образующих пятичленные циклы Cu(1)–O(1)–N(1)–C(2)–O(2) и Cu(1)–O(3)–N(2)–C(9)–O(4), развернуты друг относительно друга на 3.32(11)°.

Следует отметить, что в кристаллической упаковке эти молекулярные фрагменты образуют стопки, ориентированные вдоль кристаллографической

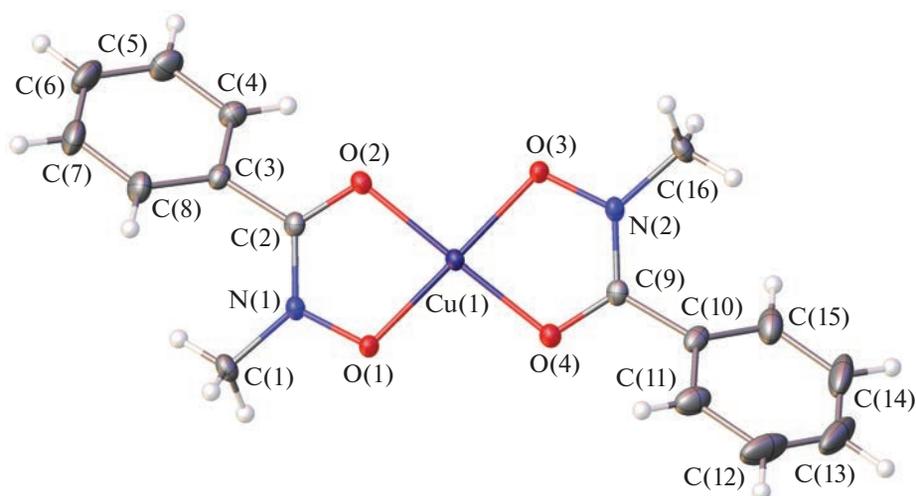


Рис. 1. Структура молекулярного фрагмента комплекса I и схема нумерации атомов; эллипсоиды среднеквадратичных отклонений атомов приведены на уровне вероятности 50%.

оси a , при этом координационное окружение атомов меди достраивается до несколько искаженного квадратно-бипирамидального (КБП), и в основании бипирамиды лежат атомы кислорода O(1)–O(4) одной молекулы, а в вершинах – атомы O(1) и O(3) соседних фрагментов (рис. 2). Расстояния Cu(1)–O(1)^{#1} и Cu(1)–O(3)^{#2} (^{#1} $x + 1/2, y, -z + 3/2$, ^{#2} $x + 1/2, y, -z + 3/2$) достаточно велики и составляют 2.5963(14) и 2.6106(13) Å соответственно, что существенно превосходит сумму ковалентных радиусов для меди и кислорода ($r_{\text{cov}}(\text{Cu}) = 1.32 \text{ \AA}$, $r_{\text{cov}}(\text{O}) = 0.66 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Cu}, \text{O}) = 1.98 \text{ \AA}$) [25], но находится в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_{\text{vdw}}(\text{Cu}) = 2.38 \text{ \AA}$, $r_{\text{vdw}}(\text{O}) = 1.50 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Cu}, \text{O}) = 3.88 \text{ \AA}$) [26], что в совокупности с молекулярной геометрией в целом обеспечивает сближение металлоцентров и формирование цепочечной структуры, в которой наблюдается также укороченное по сравнению с комплексами с *N*-*tert*-бутилбензоилгидроксамовой кислотой [5] расстояние между металлоцентрами в цепи Cu(1)–Cu(1) 3.38302(16) Å.

При комнатной температуре спектр ЭПР раствора комплекса в толуоле является суперпозицией спектров двух моноядерных комплексов, каждый из которых описывается изотропным СГ следующего вида:

$$H_i = g_i \beta H S_i + a_i I_i S_i,$$

где β – магнетон Бора; $i = \text{A}, \text{B}$; S – спин электрона, равный 1/2; I – ядерный спин изотопа меди ⁶⁵Cu, равный 3/2. При симуляции спектров параметры СГ двух соединений при комнатной температуре существенно различаются. Соединение, спектр ЭПР которого описывается СГ с большей константой СТС, обозначим как соединение в форме **A**. Соединением в форме **B** будем называть

комплекс, спектр ЭПР которого описывается СГ с меньшей константой СТС. Для соединения **A** – $g_{\text{A}} = 2.119$, $a_{\text{A}} = 88.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, для соединения **B** – $g_{\text{B}} = 2.118$, $a_{\text{B}} = 76.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, отношение концентраций комплексов $c_{\text{A}}/c_{\text{B}} = 1.5$. По данным измерения молекулярной массы гидроксаматов меди в растворах, комплексы моноядерны [27], поэтому наличие двух мономерных форм можно объяснить существованием в растворе *цис*- и *транс*-изомерных форм комплекса. Ранее предполагалось, что спектры ЭПР комплексов с *цис*-координацией лигандов описываются СГ с большими константами сверхтонкой структурой спектра (СТС) по сравнению со спектрами комплексов с *транс*-координацией [4, 5]. На этом основании соединение **A** отнесено к *цис*-изомеру комплекса, а соединение **B** – к *транс*-изомеру.

Спектр ЭПР замороженного раствора соединения **I** в толуоле представляют собой суперпозицию спектров двух форм (**A** и **B**) моноядерных соединений меди(II) и спектра димерного комплекса (рис. 3). Спектр ЭПР димерного комплекса характеризуется следующими параметрами: $g_z = 2.233$, $g_x = 2.029$, $g_y = 2.060$; $A = 190.9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B = 13.9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $C = 36.0 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Параметры, соответствующие взаимодействию мономерных фрагментов в димере $R = 3.5 \text{ \AA}$, $\xi = 29.75^\circ$, $\eta = 2.8^\circ$, $D = 122 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $E = 19.3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Концентрация мономерных комплексов, образующих димеры, 69%. Геометрическое и электронное строение димерных комплексов *N*-замещенных гидроксаматов Cu(II) в кристаллическом состоянии и в замороженных растворах подробно описано в [6, 7]. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение CuL₂ (L = R₁N(O)–(O)CR₂, R₁ = R₂ = Me) в кристаллическом состоянии является ди-

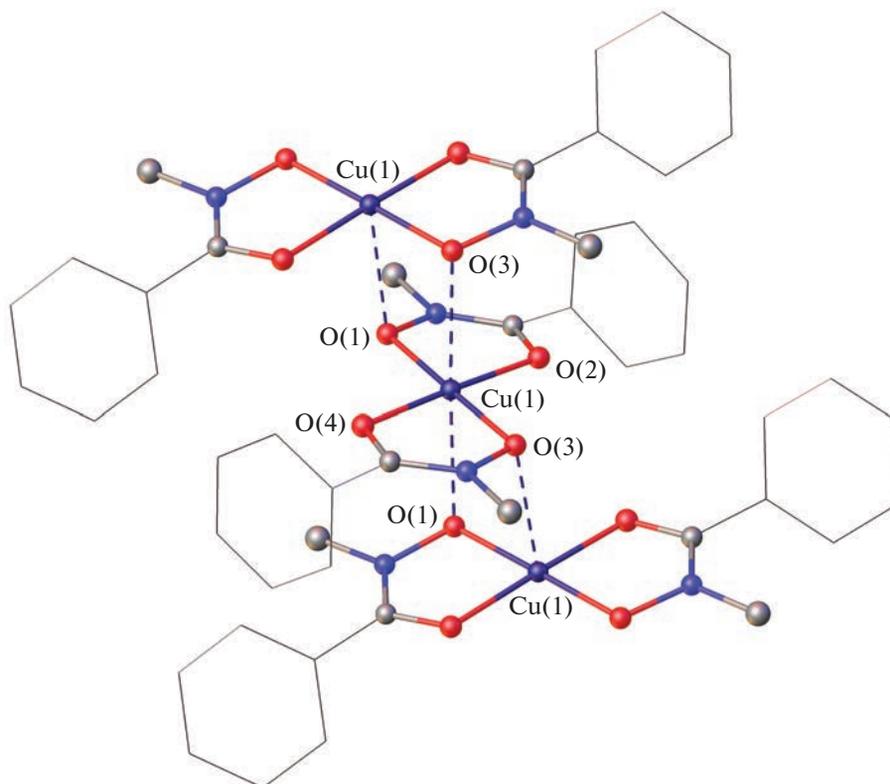


Рис. 2. Фрагмент стопочной упаковки молекул комплекса I. Фенильные группы показаны схематично для ясности.

мером [6]. По данным ЭПР, в замороженном растворе этого соединения регистрируются димерные формы комплекса со спектральными параметрами, близкими к параметрам соединения I.

Спектры моноядерных комплексов описываются СГ ромбической симметрии следующего вида:

$$H_i = g_{iz}\beta H_z S_{iz} + g_{ix}\beta H_x S_{ix} + g_{iy}\beta H_y S_{iy} + A_i I_{iz} S_{iz} + B_i I_{ix} S_{ix} + C_i I_{iy} S_{iy},$$

где β – магнетон Бора; $i = A, B$; g_{iz}, g_{ix}, g_{iy} – z -, x -, y -компоненты g -тензора; A_i, B_i, C_i – z -, x -, y -компоненты тензора СТС; S_{iz}, S_{ix}, S_{iy} – проекции оператора спина электрона на координатные оси; $S = 1/2$; I_{iz}, I_{ix}, I_{iy} – проекции оператора ядерного спина центрального атома комплекса на координатные оси ($I = 3/2$). Параметры СГ спектров ЭПР соединений меди в замороженных растворах, полученные в результате наилучшей аппроксимации экспериментальных данных, приведены в табл. 3. Также в табл. 3 приведены значения $g_{iso} = (g_{iz} + g_{ix} + g_{iy})/3$ и $a_{iso} = (A_i + B_i + C_i)/3$ и параметры СГ спектров ЭПР моноядерных комплексов не образующих димерных форм в замороженных растворах CuL_2 ($L = R_1N(O)-(O)CR_2$, где $R_1 = mpem-Bu$, $R_2 = Me$ (соединение II) [4] и $R_1 = mpem-Bu$, $R_2 = Ph$ (соединение III)) [5]. Предполагается, что соединения, спектры ЭПР которых описываются СГ с

меньшими g -факторами и большими константами СТС (форма А), являются *цис*-изомерами комплекса, а соединения, спектры которых описываются СГ с большими g -факторами и меньшими константами СТС (форма Б), являются *транс*-изомерами.

Для интерпретации экспериментальных данных ЭПР полезным оказывается использование

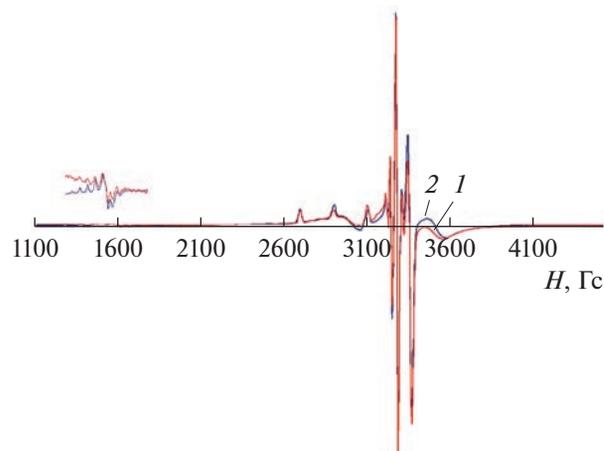


Рис. 3. Спектры ЭПР замороженного раствора соединения I: экспериментальный (1), теоретический (2) (отношение концентраций комплексов $c_{IA}/c_{IB} = 2$).

Таблица 3. Параметры СГ спектров ЭПР гидроксаматов Cu(II) в низкотемпературном стекле толуола при 100 К*

Соединение	g_z	g_x	g_y	A	B	C	g_{iso}	a_{iso}	Концентрация, %
				$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$					
IA	2.229	2.049	2.039	210.2	22.9	20.4	2.106	84.4	67
IB	2.241	2.047	2.048	206.4	31.0	15.1	2.112	84.1	33
IIA	2.229	2.061	2.046	205.7	26.7	23.7	2.112	85.4	63
IIB	2.247	2.080	2.051	198.5	11.8	33.7	2.126	81.2	37
IIIA	2.235	2.055	2.053	204.9	24.2	23.8	2.114	84.2	65
IIIB	2.243	2.077	2.044	187.5	6.5	36.3	2.121	77.0	35

* Константа a_{iso} и компоненты тензора A , B , C относятся к ядрам ^{65}Cu .

Таблица 4. Значения констант сверхтонкого взаимодействия (A , B , C) и z , x , y -компоненты g -тензора, рассчитанные в толуоле (по данным ВЗРW91/def2-TZVP//BP86/def2-TZVP расчета)

Изомер	g_z	g_x	g_y	Cu			N		
				A	B	C	A	B	C
				$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$			$\times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$		
<i>цис</i>	2.172	2.050	2.053	218.8	10.0	13.1	0.75	0.33	0.53
<i>транс</i>	2.173	2.048	2.055	211.3	1.2	9.0	0.73	0.32	0.52

квантовохимических расчетов электронного и геометрического строения комплексов [28]. В табл. 4 представлены значения параметров СГ, описывающие спектры ЭПР *цис*- и *транс*-изомеров соединения I в толуоле. Для обоих изомерных форм значения g -факторов близки и слабо отражают различие в строении соединений. Константы СТС оказались более структурно чувствительными. Для *цис*-изомера значение константы g_{iso} и $A_{цис}$ больше, чем g_{iso} и $A_{транс}$ для *транс*-изомера. Отметим также, что различие плоскостных параметров B и C для *цис*-изомера меньше чем для *транс*-изомера. В спектрах стационарного ЭПР гидроксаматов меди не удается зарегистрировать СТС, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с атомами лигандов. Однако известны литературные данные импульсного ЭПР о дополнительном сверхтонком взаимодействии неспаренного электрона с атомами азота лигандов в гидроксаматах Cu(II). По данным [8], величина константы дополнительного сверхтонкого взаимодействия $a_{iso} = 0.43 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Результаты проведенного нами расчета также приведены в табл. 4.

Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа, в кристаллическом состоянии соединение I существует в виде цепочечной полиядерной структуры. По данным ЭПР, в растворе при комнатной температуре соединение существует в виде двух мономерных форм, предположительно *цис*- и *транс*-изомеров. На основе анализа данных ЭПР и результатов квантовохимических расчетов обосновано отнесение изомерных

форм. Показано, что константы СТС являются наиболее структурно чувствительными к геометрии изомеров. В замороженном растворе, помимо мономерных форм, регистрируется димерная форма комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Работы по химическому синтезу проведены в рамках государственного задания ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119071190045-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Codd R. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1387.
2. Baugman R.G., Brink D.J., Butle J.M., New P.R. // Acta Crystallogr. C. 2000. V. 56. P. 528.
3. Dzyuba V.I., Koval L.I., Dudko A.V. et al. // J. Coord. Chem., 2014, V. 67. № 8. P. 1437.
4. Rotov A.V., Ugolkova E.A., Lermontova E.Kh. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P.866. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070128>
5. Rotov A.V., Yakushev I.A., Ugolkova E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S1070328421060051>
6. Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1474. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120201>

7. *Rotov A.V., Ugolkova E.A., Efimov N.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 186.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613020216>
8. *Kofman V., Shane J.J., Dikanov S.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12771.
9. *Dzyba V.I., Ternovaya T.V., Kostromina N.A., Ksaverov A.N.* // Ukr. Khim. Zhur. 1986. V. 52. № 5. С. 453.
10. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
13. *Donomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
14. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* // Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 339 с.
15. *Wilson R., Kivelson D.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
16. *Лебедев Я.С., Муромцев В.И.* // ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
17. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
18. *Perdew J.P.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8822.
19. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
20. *Gómez-Piñeiro R.J., Pantazis D.A., Orio M.* // Chem. Phys. Chem. 2020. V. 21. P. 2667.
21. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244.
23. *Weigend F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
24. *Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 224108.
25. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 2832.
26. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8617.
27. *Broun D.A., McKeith D., Glass W.K.* // Inorg. Chem. Acta. 1979. V. 35. P. 35.
28. *Garipov R.R., Shtyrlin V.G., Safin D.A. et al.* // Chem. Phys. 2006. V. 320. P. 59.