

УДК 541.62

СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ ДИКЕТОНАТОВ ЖЕЛЕЗА С РЕДОКС-АКТИВНЫМ *o*-БЕНЗОХИНОНОМ И ЕГО ИМИНОПРОИЗВОДНЫМИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2016 г. А.Г. Стариков¹, А.А. Старикова², академик В.И. Минкин^{1,2}

Аннотация. Координационные соединения переходных металлов с магнитными свойствами, изменяемыми в результате внешних воздействий (температура, свет, давление), рассматриваются как основа для молекулярной электроники и спинтроники. Наиболее изученными процессами, приводящими к переключению магнитных характеристик, являются спин-кроссовер и валентная таутомерия. Первый эффект, заключающийся в перестройке валентной оболочки атома металла из низкоспинового в высокоспиновое состояние, особенно подробно изучен в соединениях железа. Валентная таутомерия, обусловленная внутримолекулярными переносами электрона между металлом и редокс-активным лигандом, наиболее часто проявляется в комплексах кобальта и марганца с *o*-бензохинонами. С целью поиска новых систем с переключаемыми магнитными свойствами методом теории функционала плотности (B3LYP*/6-311++G(d,p)) было проведено компьютерное моделирование серии электронейтральных аддуктов на основе бис-ацетилацетонатов и бис-гексафторацетилацетонатов железа с *o*-бензохиноном, *o*-иминобензохиноном и *o*-дииминобензохиноном. Согласно результатам квантово-химического исследования, аддуктообразование дикетонатов железа(II) с *o*-бензохиноном и его моно- и дииминопроизводными будет сопровождаться переносом электрона с металла на редокс-активный лиганд с последующим формированием двух парамагнитных центров, локализованных на трехвалентном ионе железа и семихиноновом анион-радикале. Изомеры, включающие атомы двухвалентного металла, не реализуются (отсутствуют соответствующие этим структурам минимумы на поверхности потенциальной энергии), следовательно валентная таутомерия для рассматриваемого типа соединений невозможна. Расчеты предсказывают наличие сильных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Вычисленная энергетическая предпочтительность высокоспиновых изомеров аддуктов перед низкоспиновыми понижается при переходе от комплексов *o*-бензохинонов к соединениям на основе *o*-дииминобензохинонов, что позволяет ожидать проявления спин-кроссовера в аддуктах на основе бис-хелатов железа, включающих донорные атомы азота.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, дикетонаты железа, *o*-бензохиноновые лиганды, магнитные свойства, обменные взаимодействия.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON DIKETONATE ADDUCTS WITH REDOX-ACTIVE *o*-BENZOQUINONE AND ITS IMINE DERIVATIVES ACCORDING TO THE QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

A.G. Starikov¹, A.A. Starikova², academician RAS V.I. Minkin^{1,2}

Abstract. Transition metal coordination compounds with magnetic properties driven by external stimuli (temperature, light, pressure) are considered as the basis for molecular electronics and spintronics. The most

¹Южный научный центр Российской академии наук (Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, e-mail: andr@ipoc.sfedu.ru.

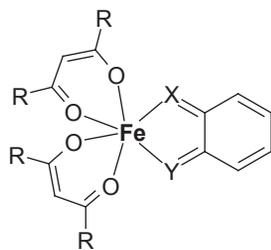
²Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета (Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation), Российская Федерация, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

studied processes leading to the switching of magnetic characteristics are represented by spin crossover and valence tautomerism. The first effect, which is the electron rearrangement inside the valence shell of coordinated metal ion from the low-spin to the high-spin state, is examined in iron compounds in detail. Valence tautomerism conditioned by the intramolecular electron transfers between the metal and redox-active ligand occurs more frequently in cobalt and manganese complexes with *o*-benzoquinones. With the aim to search for new systems possessing switchable magnetic properties, a computational modeling of a series of electrically neutral adducts on the basis of iron bis-acetylacetonate and bis-hexafluoroacetylacetonate with *o*-benzoquinone, *o*-iminobenzoquinone and *o*-diiminobenzoquinone has been performed using density functional theory (B3LYP*/6-311++G(d,p)). According to the results of quantum chemical study, the formation of the adducts of ferrous iron diketonates with *o*-benzoquinone and its mono- and diimine derivatives will be accompanied by the electron transfer from the metal to the redox-active ligand with the subsequent initiation of two paramagnetic centers localized at ferric iron ion and semiquinonate radical-anion. The isomers comprising divalent metal atoms are not disclosed (the corresponding minima on the potential energy surface are absent), therefore, valence tautomerism for the considered type of compounds is impossible. The calculations predict the presence of strong exchange interactions between paramagnetic centers. The calculated energy preference of the high-spin isomers of the adducts as compared to the low-spin ones decreases when moving from the *o*-benzoquinone complexes to the compounds on the basis of *o*-diiminobenzoquinones, which allows expecting the occurrence of spin crossover in adducts on the basis of iron bis-chelates containing donor nitrogen atoms.

Keywords: quantum chemical calculations, iron diketonates, *o*-benzoquinone ligands, magnetic properties, exchange interactions.

ВВЕДЕНИЕ

Способность комплексов переходных металлов изменять магнитные свойства в результате внешних воздействий делает их перспективными объектами для разработки элементной базы молекулярных компьютеров [1–4]. Наиболее изученными эффектами, приводящими к переключению магнитных свойств, являются спин-кроссовер (СКО) и валентная таутомерия (ВТ). Ранее нами показано, что аддукты дикетонатов кобальта и марганца с редокс-активными *o*-хинонами и их иминопроизводными способны претерпевать термически наведенную ВТ, заключающуюся в обратимом переносе электрона между центральным ионом металла и редокс-активным лигандом [5; 6]. Аналогичные аддукты комплексов тетракоординированного железа с *o*-бензохинонами были получены в 1980-х гг. [7], однако до настоящего времени их редокс-свойства и магнитные характеристики не исследованы. Повышенный интерес к соединениям этого металла обусловлен тем, что наибольшее число обладающих спин-кроссовером комплексов представляют собой соединения железа [8].



1 R=CH₃, CF₃; X, Y=O, NH

Целью настоящей работы было квантово-химическое моделирование серии электронейтральных аддуктов **1** на основе препаративно доступных бис-ацетилацетонатов [9] и бис-гексафторацетилацетонатов [10] железа с *o*-бензохинонами, а также их моно- и дииминопроизводными.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены при помощи программы Gaussian 09 [11] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием модифицированного функционала B3LYP* [12] и расширенного базиса 6-311++G(d,p). Ранее показано, что выбранное приближение корректно воспроизводит энергетические и геометрические характеристики комплексов с редокс-активными лигандами [13–16] и достоверно описывает энергетические параметры комплексов, обладающих спин-кроссовером [17; 18]. Локализация стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проводилась путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров оценивались с использованием подхода «нарушенной симметрии» (broken symmetry – BS) [19]. Константа обменного взаимодействия (параметр J , см⁻¹) рассчитывалась по формуле Ямагучи [20]. Графические изображения молекулярных структур, представленные на рис. 1 и 2, получены при помощи программы ChemCraft [21], в качестве входных параметров для которой использованы соответствующие декартовы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
АДДУКТОВ ДИКЕТОНАТОВ ЖЕЛЕЗА
С РЕДОКС-АКТИВНЫМ *o*-БЕНЗОХИНОНОМ
И ЕГО ИМИНОПРОИЗВОДНЫМИ

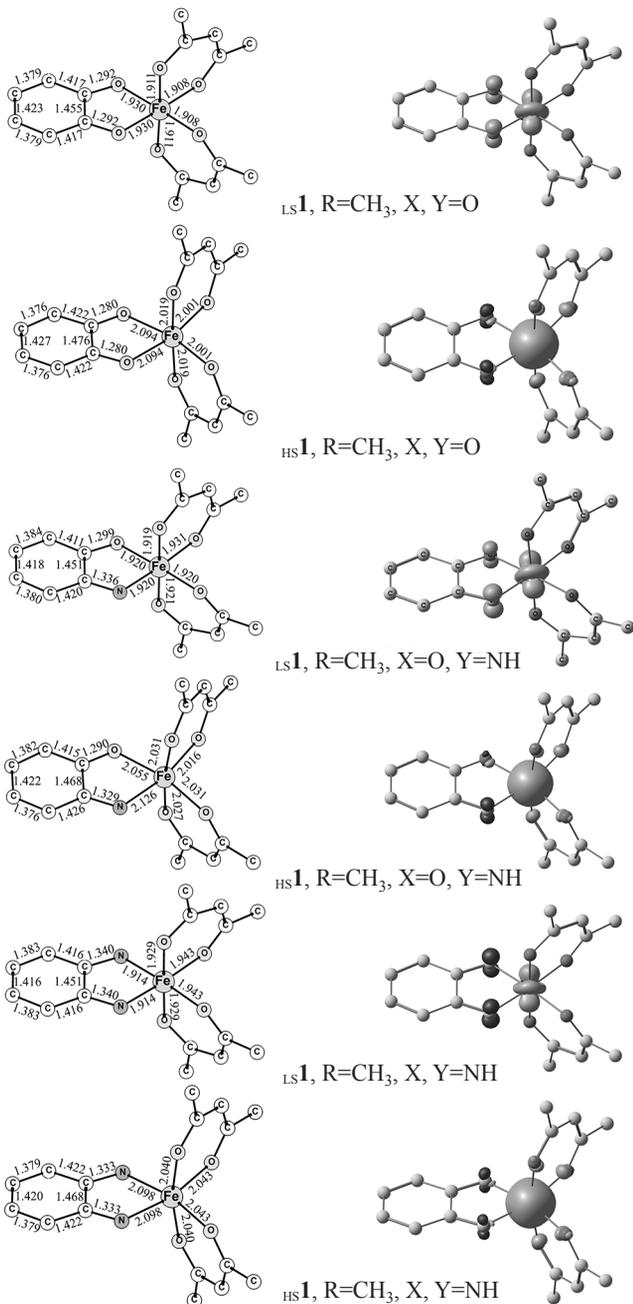


Рис. 1. Геометрические характеристики структур аддуктов **1** (R = CH₃), рассчитанные методом DFT B3LYP*/6-311++G(d,p). Справа представлено распределение спиновой плотности. Здесь и на рис. 2 атомы водорода опущены для ясности, длины связей даны в Å
Fig. 1. Optimized geometries of the structures of adducts **1** (R = CH₃) calculated by the DFT B3LYP*/6-311++G(d,p) method. Distribution of spin density is given on the right. Hereafter hydrogen atoms are omitted for clarity and bond lengths are given in Å

Как следует из приведенных в табл. 1 результатов расчетов изомеров аддуктов **1** (R=CH₃), их энергия стабилизации составляет 22 ккал/моль, что свидетельствует об устойчивости таких соединений по отношению к распаду на исходные молекулы. Геометрические характеристики координированных редокс-активных лигандов соответствуют семихионатной форме (рис. 1) [5; 6], следовательно, их взаимодействие с дикетонатами железа сопровождается переносом электрона с металла на лиганд. В результате этого процесса формируются два парамагнитных центра, один из которых расположен на ионе Fe³⁺, а другой – на редокс-активном лиганде, находящемся в анион-радикальной форме. Из приведенного на рис. 1 распределения спиновой плотности следует, что значительная ее часть в высокоспиновых структурах перенесена с иона Fe³⁺ на донорные атомы дикетонных лигандов. Этот вывод подтверждается величиной спиновой плотности на металле, которая, согласно расчетам, составляет около 4 а.е., что меньше ожидаемого для пяти неспаренных электронов значения.

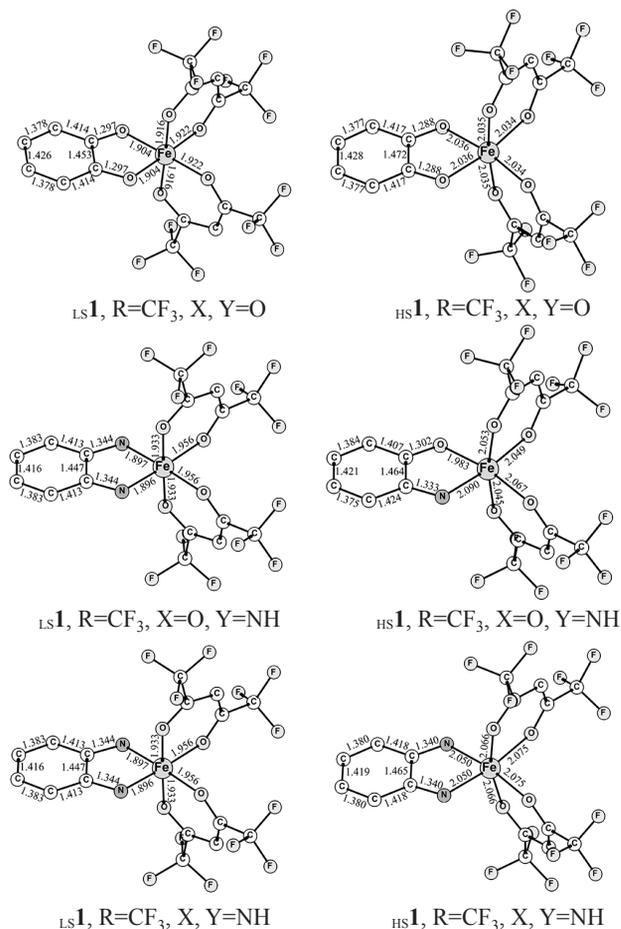


Рис. 2. Геометрические характеристики структур аддуктов **1** (R = CF₃), рассчитанные методом DFT B3LYP*/6-311++G(d,p)
Fig. 2. Optimized geometries of the structures of adducts **1** (R = CF₃) calculated by the DFT B3LYP*/6-311++G(d,p) method

Таблица 1. Энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$), разность энергий состояний с учетом обменных взаимодействий ($\Delta E_{\text{HS-LS}}$), полная энергия ($E_{\text{полн}}$), значение оператора (S^2_{HS}) в высокоспиновых состояниях, полная энергия в состояниях BS ($E_{\text{полнBS}}$), значение оператора (S^2_{BS}) в состояниях BS, значение константы обменных взаимодействий (J) в структурах аддуктов **1**, рассчитанные методом DFT B3LYP*/6-311++G(d,p)

Table 1. Stabilization energy ($E_{\text{стаб}}$), energy difference with taking into account exchange interactions ($\Delta E_{\text{HS-LS}}$), total energy ($E_{\text{полн}}$), value of the spin-squared (S^2_{HS}) operator in the high-spin states, total energy in BS states ($E_{\text{полнBS}}$), value of the spin-squared (S^2_{BS}) operator in the BS states, exchange spin coupling constant (J) of structures of adducts **1** calculated by the DFT B3LYP*/6-311++G(d,p) method

Структура	$E_{\text{стаб}}$	$\Delta E_{\text{HS-LS}}$	$E_{\text{полн}}$, а.е.	S^2_{HS}	$E_{\text{полнBS}}$, а.е.	S^2_{BS}	J , см ⁻¹
	ккал/моль						
R = CH ₃							
LS 1 , X, Y=O			-2335,20854	2,027	-2335,20700	1,030	339
HS 1 , X, Y=O	-22,2	-5,1	-2335,21293	12,013	-2335,21674	6,862	-163
LS 1 , X=O, Y=NH			-2315,33609	2,026	-2315,33525	0,743	145
HS 1 , X=O, Y=NH	-21,8	-3,7	-2315,33476	12,000	-2315,34196	6,759	-301
LS 1 , X, Y=NH			-2295,46152	2,022	-2295,46408	0,599	-395
HS 1 , X, Y=NH	-22,1	-0,8	-2295,45400	12,000	-2295,46540	6,645	-467
R = CF ₃							
LS 1 , X, Y=O			-3525,95421	2,027	-3525,95287	1,030	296
HS 1 , X, Y=O	-20,9	-7,5	-3525,95833	12,013	-3525,96616	6,705	-324
LS 1 , X=O, Y=NH			-3506,08519	2,026	-3506,08915	0,505	-572
HS 1 , X=O, Y=NH	-22,9	-4,9	-3506,08401	12,016	-3506,09699	6,556	-522
LS 1 , X, Y=NH			-3486,21438	2,000	-3486,22364	0,244	-1157
HS 1 , X, Y=NH	-25,3	-1,4	-3486,20669	12,013	-3486,22581	6,430	-751

Примечание. Энергия стабилизации рассчитывалась относительно изолированных молекул комплекса железа и редокс-активного лиганда.

Note. Stabilization energies were calculated relative to the isolated molecules of iron complex and redox-active ligand.

В высокоспиновых формах аддуктов **1** (R = CH₃) предсказано антиферромагнитное упорядочивание неспаренных электронов, величина константы магнитного обмена повышается при переходе от комплекса *o*-бензохинона к комплексу *o*-дииминобензохинона от -163 см⁻¹ до -467 см⁻¹. Для низкоспиновых изомеров ожидается иной характер изменения магнитных свойств. Аддукт, включающий редокс-активный лиганд с двумя атомами кислорода, обладает ферромагнитным обменом ($J = 339$ см⁻¹). Замена одного атома кислорода на NH-группу приводит к ослаблению обменных взаимодействий до 145 см⁻¹, а в низкоспиновом изомере аддукта **1** с диимином (X, Y = NH) магнитное упорядочивание становится антиферромагнитным.

Сравнение относительных энергий наиболее устойчивых состояний аддуктов **1**, вычисленных с учетом обменных взаимодействий, показывает предпочтительность высокоспиновых изомеров, что не дает оснований ожидать в рассмотренных соединениях термически наведенный спин-кроссовер (табл. 1). Для реализации этого эффекта требуется

большая сила поля лигандов, которая в комплексах трехвалентного железа наиболее часто достигается в соединениях с координационным узлом FeN₄O₂.

Результаты расчетов аддуктов **1** (R = CF₃) на основе бис-гексафторацетилацетонатов железа приведены на рис. 2. Как и в рассмотренных выше комплексах с ацетилацетоновыми лигандами, комплексообразование сопровождается переносом электрона с металла на лиганд, в результате которого стабилизируется электромер с Fe³⁺ и семихиноновой формой редокс-активного лиганда. Обменные взаимодействия в высокоспиновых формах аддуктов **1** (R = CF₃) имеют антиферромагнитный характер, их величина повышается при замене в редокс-активных лигандах донорных атомов кислорода на NH-группы. Подобный тип обмена предсказан для низкоспиновых изомеров аддуктов **1** с *o*-имино- и *o*-дииминобензохиноном. Единственная структура, в которой ожидается ферромагнитное упорядочивание неспаренных электронов, соответствует низкоспиновому изомеру (R = CF₃, X, Y = O), включающему *o*-бензохинон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам квантово-химического исследования, проведенного методом DFT (B3LYP*/6-311++G(d,p)), аддуктообразование дикетонатов железа (II) с *o*-бензохинонами и их моно- и дииминопроизводными будет сопровождаться переносом электрона с металла на редокс-активный лиганд и формированием двух парамагнитных центров, локализованных на ионе Fe³⁺ и анион-радикальном семихиноне. Отсутствие изомеров, включающих двухвалентное железо, указывает на невозможность валентной таутомерии в данной группе комплексов. Вычисленные энергии стабилизации аддуктов **1** находятся в интервале 21–25 ккал/моль, что свидетельствует об их термодинамической устойчивости.

Расчеты предсказывают наличие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, сила которых увеличивается при переходе от *o*-бен-

зохинона к *o*-дииминобензохинону. Высокоспиновые изомеры всех рассмотренных аддуктов характеризуются антиферромагнитным обменом, в то же время низкоспиновые структуры на основе *o*-бензохинонов проявляют ферромагнитный обмен. Вычисленная с учетом обменных взаимодействий энергетическая предпочтительность высокоспиновых изомеров аддуктов **1** относительно низкоспиновыми понижается при переходе от комплексов *o*-хинонов к соединениям *o*-дииминохинонов с 7,5–5,1 ккал/моль до 1,4–0,8 ккал/моль. Этот результат позволяет предположить, что аддукты на основе бис-хелатов, включающих донорные атомы азота, будут способны проявлять спин-кроссовер.

Исследование проведено в рамках выполнения гранта Южного федерального университета № 213.01-2014/005ВГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kahn O., Jay Martinez C. 1998. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science*. 279(5347): 44–48.
2. Miller J.S., Drillon M. 2002. *Magnetism: Molecules to Materials*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH: 485 p.
3. Halcrow M.A. 2013. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Chichester, Wiley & Sons: 564 p.
4. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. 2015. Radical ligand-containing single-molecule magnets. *Coord. Chem. Rev.* 289–290: 149–176.
5. Minkin V.I., Starikova A.A., Minyaev R.M. 2013. Computational design of valence tautomeric adducts of CoII diketonates with redox-active *o*-benzoquinone ligands. *Dalton Trans.* 42(5): 1726–1734.
6. Старикова А.А., Миняев Р.М., Минкин В.И. 2014. Компьютерное моделирование смешаннолигандных комплексов аминovinилкетонатов кобальта с редокс-активными *o*-хинонами и их производными. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* (4): 812–820.
7. Lauffer R.B., Heistand II R.H., Que Jr L. 1983. Dioxygenase models. Crystal structures of the 2,4-pentanedionato, phenanthrenesemiquinone, and catecholato complexes of N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)iron(III). *Inorg. Chem.* 22(1): 50–55.
8. Gütllich P., Goodwin H.A. 2004. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem.* Vols. 233–235. Berlin, Springer.
9. Shibata S., Onuma S., Iwase A., Inoue H. 1977. The crystal structure of dimeric bis(acetylacetonato)iron(II). *Inorg. Chim. Acta.* 25: 33–39.
10. Zhang H., Li B., Sun J., Clérac R., Dikarev E.V. 2008. Fluorinated β -diketonates of the first row divalent transition metals: new approach to the synthesis of unsolvated species. *Inorg. Chem.* 47(21): 10046–10052.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. et al. 2013. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
12. Reiher M., Salomon O., Hess B.A. 2001. Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity. *Theor. Chem. Acc.* 107(1): 48–55.
13. Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Minkin V.I., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Simakov V.I., Korobov M.S., Borodkin G.S., Knyazev P.A. 2011. Synthesis, molecular and electronic structures of six-coordinate transition metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) complexes with redox-active 9-hydroxyphenoxazin-1-one ligands. *Inorg. Chem.* 50(15): 7022–7032.
14. Sato D., Shiota Y., Juhász G., Yoshizawa K. 2010. Theoretical study of the mechanism of valence tautomerism in cobalt complexes. *J. Phys. Chem. A.* 114(49): 12928–12935.
15. Starikov A.G., Minkin V.I., Minyaev R.M., Koval V.V. 2010. A quantum chemical study of bis-(iminoquinonephenolate) Zn(II) complexes. *J. Phys. Chem. A.* 114(29): 7780–7785.
16. Старикова А.А., Стариков А.Г., Минкин В.И. 2015. Компьютерное моделирование аддуктов дииминосукцинонитрилов N,N'-этилен-бис(салицилидениминато) кобальта(II). *Вестник Южного научного центра.* 11(2): 30–35.
17. Starikov A.G., Minkin V.I., Starikova A.A. 2014. Spin crossover in Co(Salen) monoadducts with pyridine and imidazole: quantum chemical calculations. *Struct. Chem.* 25(6): 1865–1871.
18. Cirera J., Paesani F. 2012. Theoretical Prediction of Spin-Crossover Temperatures in Ligand-Driven Light-Induced Spin Change Systems. *Inorg. Chem.* 51(15): 8194–8201.
19. Noodleman L. 1981. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 74(10): 5737–5743.

20. Yamaguchi K., Takahara Y., Fueno T., Nasu K. 1987. Ab initio mo calculations of effective exchange integrals between transition-metal ions via oxygen dianions: nature of the copper-oxygen bonds and superconductivity. *Jpn. J. Appl. Phys.* 26(8): L1362–L1364.
21. Chemcraft: <http://www.chemcraftprog.com>

REFERENCES

1. Kahn O., Jay Martinez C. 1998. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science*. 279(5347): 44–48. DOI: 10.1126/science.279.5347.44
2. Miller J.S., Drillon M. 2002. *Magnetism: Molecules to Materials*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH: 485 p.
3. Halcrow M.A. 2013. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Chichester, Wiley & Sons: 564 p.
4. Demir S., Jeon I.-R., Long J.R., Harris T.D. 2015. Radical ligand-containing single-molecule magnets. *Coord. Chem. Rev.* 289–290: 149–176. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.012
5. Minkin V.I., Starikova A.A., Minyaev R.M. 2013. Computational design of valence tautomeric adducts of CoII diketonates with redox-active o-benzoquinone ligands. *Dalton Trans.* 42(5): 1726–1734. DOI: 10.1039/C2DT31567J
6. Starikova A.A., Minyaev R.M., Minkin V.I. 2014. Computational design of mixed-ligand adducts of Co aminovinyl ketonates with redox-active o-quinones and their derivatives. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. (Russian Chemical Bulletin, International Edition)*. 63(4): 812–820. DOI: 10.1007/s11172-014-0514-x
7. Lauffer R.B., Heistand II R.H., Que Jr L. 1983. Dioxygenase models. Crystal structures of the 2,4-pentanedionato, phenanthrenesemiquinone, and catecholato complexes of N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)iron(III). *Inorg. Chem.* 22(1): 50–55. DOI: 10.1021/ic00143a013
8. Gütlich P., Goodwin H.A. 2004. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem.* Vols. 233–235. Berlin, Springer.
9. Shibata S., Onuma S., Iwase A., Inoue H. 1977. The crystal structure of dimeric bis(acetylacetonato)iron(II). *Inorg. Chim. Acta.* 25: 33–39. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)95687-1
10. Zhang H., Li B., Sun J., Clérac R., Dikarev E.V. 2008. Fluorinated β -diketonates of the first row divalent transition metals: new approach to the synthesis of unsolvated species. *Inorg. Chem.* 47(21): 10046–10052. DOI: 10.1021/ic801320p
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A. et al. 2013. *Gaussian 09, Revision D.01*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
12. Reiher M., Salomon O., Hess B.A. 2001. Reparameterization of hybrid functionals based on energy differences of states of different multiplicity. *Theor. Chem. Acc.* 107(1): 48–55. DOI: 10.1007/s00214-001-0300-3
13. Ivakhnenko E.P., Starikov A.G., Minkin V.I., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Simakov V.I., Korobov M.S., Borodkin G.S., Knyazev P.A. 2011. Synthesis, molecular and electronic structures of six-coordinate transition metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) complexes with redox-active 9-hydroxyphenoxazin-1-one ligands. *Inorg. Chem.* 50(15): 7022–7032. DOI: 10.1021/ic2004062
14. Sato D., Shiota Y., Juhász G., Yoshizawa K. 2010. Theoretical study of the mechanism of valence tautomerism in cobalt complexes. *J. Phys. Chem. A.* 114(49): 12928–12935. DOI: 10.1021/jp107391x
15. Starikov A.G., Minkin V.I., Minyaev R.M., Koval V.V. 2010. A quantum chemical study of bis-(iminoquinonephenolate) Zn(II) complexes. *J. Phys. Chem. A.* 114(29): 7780–7785. DOI: 10.1021/jp101353m
16. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. 2015. [Computer modeling of diiminosuccinonitrile adducts with N,N'-ethylene-bis(salicylideneiminato) Co(II)]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra.* 11(2): 30–35. (In Russian).
17. Starikov A.G., Minkin V.I., Starikova A.A. 2014. Spin crossover in Co(Salen) monoadducts with pyridine and imidazole: quantum chemical calculations. *Struct. Chem.* 25(6): 1865–1871. DOI: 10.1007/s11224-014-0473-8
18. Cirera J., Paesani F. 2012. Theoretical prediction of spin-crossover temperatures in ligand-driven light-induced spin change systems. *Inorg. Chem.* 51(15): 8194–8201. DOI: 10.1021/ic300750c
19. Noodleman L. 1981. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 74(10): 5737–5743. DOI: 10.1063/1.440939
20. Yamaguchi K., Takahara Y., Fueno T., Nasu K. 1987. Ab initio mo calculations of effective exchange integrals between transition-metal ions via oxygen dianions: nature of the copper-oxygen bonds and superconductivity. *Jpn. J. Appl. Phys.* 26(8): L1362–L1364. DOI: 10.1143/JJAP.26.L1362
21. Chemcraft: <http://www.chemcraftprog.com>

Поступила 30.10.2015