
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>



УДК 539.194

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**О некоторых этапах развития квантовой химии
в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина
ИТХТ им. М.В. Ломоносова**

К.В. Боженко✉

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

✉ Автор для переписки, e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Аннотация

Цели. Проанализировать историю развития квантовой химии и программного обеспечения для квантово-химических расчетов в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий (ИТХТ) им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА.

Результаты. Представлен исторический очерк развития квантовой химии в ИТХТ на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина от самого академика Я.К. Сыркина до профессора В.Р. Флида. Обобщены данные работ с участием автора, проводимые им на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина в 80-е и в начале 90-х годов XX века. Рассмотрены квантово-химические модели для описания некоторых реакций внедрения в связь в сопоставлении с известными подходами Вудворда–Гоффмана и Фукуи. Изложены основы работ по дизайну бифункциональных соединений.

Выводы. Получено наглядное значение физического смысла константы обменного взаимодействия – она определяет изменение спиновой плотности на металлах, образующих комплексы рассмотренного типа, при переходе от изолированных катионов к ним же в составе комплексов. Даны рекомендации химикам-синтетикам по подбору компонент при проведении синтеза магнитных подрешеток бифункциональных материалов. Продемонстрирован высокий уровень научных исследований, выполняемых в ИТХТ на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина и их соответствие мировому уровню науки.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали, реакции внедрения в связь, бифункциональные материалы

Для цитирования: Боженко К.В. О некоторых этапах развития квантовой химии в России и на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина ИТХТ им. М.В. Ломоносова. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):298–314. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>

REVIEW ARTICLE

Regarding certain stages of the development of quantum chemistry in Russia: Experience from the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies

Konstantin V. Bozhenko[✉]

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

[✉] Corresponding author, e-mail: bogenko@icp.ac.ru

Abstract

Objectives. To analyze the history of the development of quantum chemistry and software for quantum chemical calculations in Russia at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of RTU MIREA.

Results. This work presents a historical overview of the development of quantum chemistry at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry from Academician Ya.K. Syrkin to Professor V.R. Flid. It provides a summary of the work with the participation of the author in 1980s–1990s. Quantum-chemical models used to describe some of the intercalation reactions in a bond are considered in comparison with the well-known Woodward–Hoffman and Fukui approaches. The work outlines fundamentals of studies on the design of bifunctional compounds.

Conclusions. The physical significance of the exchange interaction constant is given a visual meaning; it establishes the change in spin density on the metals forming complexes of the type in question when passing from isolated cations in the composition of the complexes. The work provides recommendations to synthetic chemists regarding the selection of components in the synthesis of magnetic sublattices of bifunctional materials. It also examines the high level of scientific research carried out at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry and its relevance to the world science level.

Keywords: quantum chemical calculations, molecular orbitals, bond embedding reactions, bifunctional materials

For citation: Bozhenko K.V. Regarding certain stages of the development of quantum chemistry in Russia: Experience from the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):298–314 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-298-314>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие квантовой химии в России как самостоятельной ветви квантовой механики с момента ее возникновения и до настоящего времени неразрывно связано с кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий (ИТХТ) «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА). Как справедливо считают многие исследователи, основоположниками квантовой химии в СССР являются академик Я.К. Сыркин и профессор М.Е. Дяткина. Именно метод молекулярных орбиталей (МО), который Яков Кивович и Мирра Ефимовна активно пропагандировали и развивали на заре становления квантовой химии [1], лег в основу всех ее современных расчетных методов [2–7]. В этом был, несомненно, дар научного предвидения, поскольку тогда еще не был предложен Рутааном [8] метод МО – линейной комбинации атомных орбиталей (АО) (МО ЛКАО), являющийся практической реализацией метода Хартри–Фока и позволивший чрезвычайно плодотворно решать уравнение Шредингера для различных многоэлектронных систем. В отличие от популярного в те годы метода Гайтлера–Лондона [9] здесь предполагалось, что каждый электрон в молекуле движется в некотором усредненном поле остальных электронов и ядер, то есть исчезало традиционное понятие направленных химических связей. Поэтому не удивительно, что первоначально многие исследователи весьма недружелюбно встретили этот метод, который Я.К. Сыркин и М.Е. Дяткина называли методом молекулярных орбит. Только спустя многие годы, когда в квантово-химические программы были включены локализованные орбитали, этот «недостаток» метода МО был устранен, и сегодня он занимает лидирующие позиции в подавляющем большинстве расчетов. Невозможно подробно описать в таком коротком рассказе о трудностях, выпавших на долю Я.К. Сыркина и М.Е. Дяткиной, но представители старшего поколения химиков и физиков хорошо знают об этом. Лично я рассматриваю эту борьбу за торжество истины, как научный подвиг. Так как характер этого обзора относится к области воспоминаний, скажу, что являюсь учеником учеников наших выдающихся учителей. Имею в виду верных последователей Я.К. Сыркина и М.Е. Дяткиной – моих учителей Олега Петровича Чаркина и Нину Михайловну Клименко. И хотелось бы привести один эпизод общения с Яковом Кивовичем, который навсегда останется в моей памяти. Весной 1972 г. Олег Петрович позвонил Якову Кивовичу с просьбой принять у меня вступительный экзамен в аспирантуру Академии наук СССР (АН СССР).

Яков Кивович спросил, когда это нужно и постарался максимально уточнить дату экзамена. Я вынужден был наугад назвать дату – 4 октября. Спустя полгода, 5 октября, я сдавал ему этот экзамен в старом здании Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. В этом проявилась не только забота крупного ученого обо мне – тогда совсем молодом человеке, но и четкость в делах, относящихся к работе. В результате я был зачислен в аспирантуру Института новых химических проблем АН СССР в лабораторию квантовой химии профессора О.П. Чаркина и после ее окончания в 1976 г. был принят на работу на кафедру физической химии Московского института тонких химических технологий (МИТХТ), которая сегодня носит имя академика Я.К. Сыркина. Сейчас дело основоположников квантовой химии в нашей стране успешно продолжает заведующий кафедрой профессор В.Р. Флид. На этой кафедре я работал в группе Н.М. Клименко до 1990 г. в течение четырнадцати лет. Не могу не сказать несколько слов об учебном процессе на кафедре в те годы. Несмотря на то, что я не был штатным преподавателем, а являлся научным сотрудником, по приказу ректора должен был прочесть курс, непосредственно связанный с квантовой химией – теорию групп симметрии в квантовой химии. Тогда было опубликовано учебное пособие Н.М. Клименко и Г.Н. Карцева – теория групп симметрии для квантово-химических расчетов. Изданное в МИТХТ, оно оказалось полезным для знакомства студентов с такими важнейшими понятиями, как элементы и операции симметрии, абстрактная теория групп, точечные группы симметрии, теория представлений групп, связь теории групп симметрии с квантовой механикой и приведенными по симметрии линейными комбинациями функций. Позже в Московском физико-техническом институте (2001–2003 гг.) и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (2011–2021 гг.) я обнаружил, что в этих престижных вузах не было отдельно такого курса. И студентам приходилось самим или в рамках других курсов знакомиться с понятиями, без которых трудно представить такие разделы физики и химии, как спектроскопия и многие другие, где изучаются свойства отдельных квантовых систем. В этом проявился заложенный Я.К. Сыркиным и М.Е. Дяткиной фундаментальный подход к изучению квантовой химии.

Дальше я постараюсь поделиться воспоминаниями о результатах работы на кафедре и полученных мной позже в институтах Российской академии наук (РАН). Практически все мои работы (около 270) выполнены методами, в основе которых лежит использование МО. Отмечу, что в разное

время кафедрой руководили такие замечательные ученые, как академик В.И. Гольданский и член-корреспондент РАН А.А. Овчинников. О каждом из них у меня сохранились самые хорошие воспоминания. Сейчас, прежде рассмотрения конкретных научных результатов, хотел бы упомянуть о важном организационном аспекте, дискутировавшемся на рубеже семидесятых и восьмидесятых годов двадцатого столетия. В научных коллективах тогда решался принципиальный вопрос – писать ли самим квантово-химические программы или пользоваться зарубежными программными комплексами. На первый взгляд, надо самим браться за этот нелегкий труд, чтобы впоследствии не отстать от стран, где такие программы пишутся. Но для написания мощных программ надо объединить большие коллективы программистов, что и было тогда в странах, разрабатывавших GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)¹, GAUSSIAN², MOLPRO³ и некоторые другие программные комплексы. В СССР этого не было, и более эффективным оказался путь приобретения таких программ в рамках международного разделения труда. Очевидно, что этот путь является предпочтительным не только для российских ученых, но и для представителей других развитых стран, где такие программы не создаются. Большую роль в обеспечении наших ученых современными программными комплексами сыграл мой учитель профессор О.П. Чаркин, чем в значительной мере способствовал развитию квантовой химии в нашей стране. Олег Петрович воспитал также ряд известных квантовых химиков, среди которых выделяются профессор А.И. Болдырев и соавтор программы GAUSSIAN В.Г. Закжевский.

Перед тем, как переходить к конкретным научным результатам замечу, что принято считать, что квантовая химия решает следующие основные задачи:

- предсказание возможности существования различных молекулярных систем в виде устойчивой комбинации атомов;
- предсказание геометрической и электронной структуры таких систем;
- предсказание наиболее вероятных путей протекания химических реакций;
- осуществление компьютерного дизайна соединений с заданными свойствами.

Вместе с прогрессом в области вычислительной техники наиболее актуальными стали две последние задачи, недоступные на заре развития

квантовой химии. Поэтому далее в этом обзоре решение именно этих задач рассмотрено на нескольких примерах.

О НЕКОТОРЫХ РАБОТАХ НА КАФЕДРЕ И В ИНСТИТУТАХ РАН

В середине семидесятых годов в СССР только начинались расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) химических реакций. В связи с развитием предложенной ранее профессором О.П. Чаркиным модели валентных состояний, описывающей закономерности энергий последовательного разрыва связей в изозарядных переменновалентных рядах, мы предложили модель для нахождения оптимальных путей сближения реагентов в реакциях типа (1) [10–12]:



Здесь нас интересовала не только термодинамическая стабильность продуктов таких реакций, но и наличие активационных барьеров вдоль оптимальных путей сближения реагентов. Модель, позволяющую найти такие пути, мы достаточно подробно изложили в работе [12]. Здесь мы рассмотрим только ее формулировку и кратко приведем достоинства по сравнению с другими известными моделями. Основные положения качественной модели для описания приближенного механизма реакций внедрения в связь состоят в следующем.

1. Если сближение реагентов MX_{k-2} и X_2 вдоль наикратчайшего в геометрическом отношении пути связано с пересечением термов⁴ и скачкообразным промотированием атома М, а эффективное донорно-акцепторное взаимодействие при этом невозможно, то барьеры велики при больших энергиях промотирования $E_v(\text{M})$ и малы, если $E_v(\text{M})$ малы. Если эффективное донорно-акцепторное взаимодействие разрешено без всяких затрат на $E_v(\text{M})$, то барьеры могут вообще отсутствовать.

2. Если наикратчайший путь запрещен, то из всевозможных остальных путей реакций минимальный активационный барьер будет отвечать тем углам атаки и взаимным ориентациям реагентов, где на протяжении всего пути реакции имеются наиболее благоприятные возможности для эффективного донорно-акцепторного взаимодействия реагентов без существенных затрат энергий $E_v(\text{M})$ на скачкообразное промотирование.

¹ <https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

² <https://gaussian.com/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

³ <https://www.molpro.net/>. Дата обращения 10.05.2023. / Accessed May 10, 2023.

⁴ Под пересечением термов здесь понимается пересечение потенциальных кривых, отвечающих разным спиновым мультиплетностям реакционной системы. / The intersection of terms here refers to the intersection of potential curves corresponding to different spin multiplicities of the reaction system.

Так можно полагать, что малые или нулевые активационные барьеры должны отвечать наикратчайшим путям реакций типа $M(^1D) + X_2 \rightarrow MX_2$ или $M(^1D) + Y \rightarrow MY$, где M – атомы типа O, C, S, Si и их более тяжелые аналоги в состоянии 1D , и $XM(^1\Delta) + X_2 \rightarrow MX_3$, где MX – молекулы типа NH и PH в состоянии $^1\Delta$, $X = H$, галоген, алкил и т.д., Y – атом или валентно-ненасыщенная молекула с замкнутой оболочкой типа $Be(^1S_0)$, $BH(X^1\Sigma)$, $CH_2(^1A_1)$, $CO(X^1\Sigma)$, $NH(^1A_1)$, $HNO(^1A_1)$ и т.д. Действительно, *ab initio* расчеты наикратчайших путей реакций $O(^1D) + H_2 \rightarrow H_2O(^1A_1)$ [13], $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH_2(^1A_1)$ [14], $Be(^1S) + O(^1D) \rightarrow BeO(X^1\Sigma)$ [15] и др. показывают гладкий связывающий характер их потенциальных кривых. В соответствии с нашей моделью *ab initio* расчеты наикратчайших путей реакций $BH(X^1\Sigma) + H_2 \rightarrow BH_3$ [10], $CH_2(^1A_1) + H_2 \rightarrow CH_4$ [16], $CH_2(^1A_1) + CH_2(^1A_1) \rightarrow H_2CCH_2$ [17], $CH_2(^1A_1) + CO(X^1\Sigma) \rightarrow CH_2CO$ [18] и др. показывают наличие потенциальных барьеров с высотой в несколько десятков ккал. Качественные выводы модели должны сохраниться при переходе от симметричных молекул X_2 к несимметричным молекулам XX' . Действительно расчет *ab initio* ППЭ реакции $CO_2 + H_2O \rightarrow OC(OH)_2$ [19] показывает наличие высокого барьера (~53 ккал).

Для лучшего понимания сути нашей модели рассмотрим реакцию $CH_2(^1A_1) + H_2 \rightarrow CH_4$. Первоначально молекула водорода располагается так, что ось неподеленной электронной пары атома углерода ^{12}C параллельна оси молекулы водорода. По мере сближения реагентов, когда они минуют область, где должен быть высокий барьер, молекула водорода разворачивается так, что ее ось располагается перпендикулярно плоскости молекулы $CH_2(^1A_1)$ и без барьера соединяется с ней, образуя молекулу CH_4 . В процессе сближения реагентов происходит встречное плавное перетекание электронной плотности с неподеленной электронной пары атома углерода ^{12}C на вакантную $\sigma_u^0(H_2)$ орбиталь молекулы водорода и обратно с заполненной орбитали $\sigma_g^2(H_2)$ на вакантную $rp^0(C)$ орбиталь атома углерода. Это подтверждает справедливость нашей модели, согласно которой плавное перетекание электронной плотности не приводит к образованию высоких барьеров.

Вкратце рассмотрим сравнение нашей модели с другими известными модельными подходами. Наша модель вводит количественную характеристику оценки высоты барьера – энергию промотирования атома $M - E_v(M)$, которая может быть оценена из атомных спектров. Согласно модели, барьер должен быть большим при больших энергиях промотирования $E_v(M)$ и малым при малых $E_v(M)$. Кроме этого, правила Вудворда–Гоффмана [20],

например, не дают рекомендаций по поиску безбарьерных путей реакций, если наикратчайший путь запрещен. В рамках подхода Фукуи [21] и Пирсона [22] можно в принципе получить рекомендации по поиску путей реакций с минимальными барьерами, но в них полностью игнорируется механизм перераспределения электронной плотности в ходе реакции и не исследуется механизм внутримолекулярных взаимодействий, обуславливающих возникновение барьеров. Самым важным преимуществом нашей модели является возможность сравнения высот барьеров однотипных реакций по величине $E_v(M)$ изолированных атомов, не проводя расчетов их ППЭ. Еще точнее это можно сделать по величине энергий синглет-триплетных или дублет-квартетных возбуждений молекул MX_n , содержащих центральный атом M .

Несколько позже нами совместно с группой профессора О.Н. Темкина были изучены широко распространенные реакции нуклеофильного присоединения к несимметричным алкинам [23, 24]. Были рассмотрены вопросы, связанные с двумя актуальными проблемами, имеющими место в таких реакциях. А также проблемы активации кратной связи и региоселективности присоединения в случае несимметричных алкинов. Это особенно важно при проведении направленного синтеза. Как известно, имеют место реакции нуклеофильного присоединения, протекающие против правила Марковникова. С целью выяснения причин невыполнения правила Марковникова в ряде случаев нами были выполнены расчеты реакций нуклеофильного (Nu) присоединения гидрид-иона (H^-), фторид-иона (F^-), молекулы гидрида лития (LiH) и ионной пары Li^+/H^- к молекулам ацетилена и метилацетилена. Были исследованы влияние типа Nu на ход реакций присоединения, правомерность известного подхода Клопмана–Фукуи и правила «непересечения» Хадсона, влияние заместителя, электрофила и полярности растворителя на реакционную способность алкина. На основании расчетов интерпретированы экспериментальные данные по отсутствию реакций присоединения с жестким нуклеофилом F^- в полярных средах без электрофильного содействия и легкость протекания реакций с мягкими нуклеофилами H^- , BH_4^- , AlH_4^- и т.д. в таких средах. Выяснены причины невыполнения правила Марковникова в реакциях с H^- . Показана роль электрофила в управлении региоселективностью таких реакций.

Следует сказать также о наших работах совместно с группой профессора Е.А. Поленова. Среди прочих работ была исследована угловая зависимость констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в β -положении π -радикалов [25]. На основании допущения о возможности выделения

из однократно заполненной граничной МО двух-орбитальных двухцентровых базисных фрагментов с коэффициентами смещения, не зависящими от конформации, была получена аналитическая форма данной угловой функции. На основе метода МО ЛКАО был предложен способ теоретического обоснования угловой зависимости спиновых заселенностей АО β -атомов в π -радикалах. Показано, что вид этой зависимости определяется локальной симметрией радикального центра и заместителя. Выделением в составе МО конформационно-независимых блоков, объединяющих АО β -атомов в π -системы, в работе приведен эффективный прием, позволяющий простым способом последовательно описать угловые зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с β -атомами с учетом локальной симметрии заместителя. Кроме этого, было обнаружено, что при конформационном вращении довольно тонкие эффекты распределения спиновой плотности (СП) могут быть корректно описаны посредством полуэмпирических методов.

Наконец хотел бы остановиться на самом современном этапе развития квантовой химии – компьютерном дизайне соединений с заданными свойствами. Несколько лет назад по инициативе академика С.М. Алдошина нами начато исследование бифункциональных соединений, которые обладают одновременно фотохромными и магнитными свойствами. Бифункциональные материалы чрезвычайно важны при создании новых дисплеев, устройств хранения и преобразования информации и энергии, сенсоров и т.д. [26]. Они состоят из анионных слоев магнитной подрешетки, между которыми располагаются фотохромные катионы, например, спиропираны. При этом разработка новых гибридных кристаллических материалов, в которых объединены магнитная и фотохромная подрешетки, взаимно влияющие друг на друга, включает решение ряда проблем экспериментального характера. На сегодняшний день известны гибриды фотохромного диарилэтена и ферромагнитных слоистых соединений Co^{II} , Cu^{II} , но, как оказалось, открытая и закрытая формы диарилэтена образуют гибриды с разными магнитными свойствами. Однако при облучении гибридного соединения не происходит изомеризации фотохрома, и свойства магнитной подрешетки не меняются. В отличие от диарилэтен, представители другого класса фотохромов – катионы спиропиранов – действуют как фотопереклюатели магнитных свойств ряда гибридов на основе биметаллического оксалата Cr^{III} и Mn^{II} , дитио-оксалата Fe^{III} и Fe^{II} , тиофосфата Mn^{II} . Первый фотомангнитный гибрид был получен С. Бенардом (S. Bénard) в 2001 г., второй – в лаборатории

академика С.М. Алдошина в 2007 г., где в настоящее время проводятся исследования, направленные на получение кристаллов фотохромных гибридных материалов с оксалатной подрешеткой из других пар металлов (Cr и Ni , Fe и Mn , Cr и Co и др). Он получен на основе катионного спиропирана, содержащего четвертичный атом N^+ в пиридиновом цикле, вынесенном в боковую алифатическую цепочку. Его магнитная подрешетка состоит из комплексов, образованных оксалатом в качестве межметалльного мостика и парой Cr^{III} и Mn^{II} – $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_3]$. Данное бифункциональное соединение является ферромагнетиком с температурой Кюри 5.1 К, значение $\mu_{\text{эфф.}}$ при высоких температурах (300 К) $\sim 7 \mu_{\text{Б}}^5$ хорошо согласуется с расчетным $7.07 \mu_{\text{Б}}$ ($g = 2$) для двух парамагнитных ионов Mn^{II} и Cr^{III} [26]. Таким образом, данные исследования являются пионерскими. На рис. 1 представлен фрагмент такого соединения.

Целью нашего исследования был поиск такой области таблицы Менделеева, в которой пары металлов могут обеспечить максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие с тем, чтобы облегчить химикам-синтетикам подбор соответствующих компонент при таком синтезе, а также поиск таких лигандов, которые в сочетании

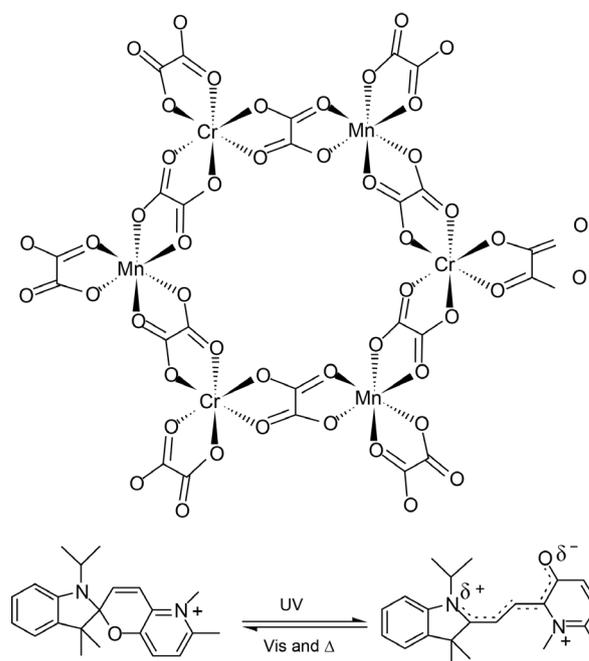


Рис. 1. Фрагмент бифункционального соединения – сверху.

Внизу показано раскрытие и закрытие фотохромного элемента под действием излучения [26].

Fig. 1. Fragment of a bifunctional compound is at the top. The opening and closing of the photochromic element under the action of radiation is shown below [26].

⁵ $\mu_{\text{Б}}$ – магнетон Бора. / $\mu_{\text{Б}}$ – Bohr magneton.

с данными парами металлов приводят к максимальному ферромагнитному обменному взаимодействию. Однако первоочередной задачей было найти комплекс, корректно моделирующий обменные взаимодействия в магнитной подрешетке. Мы начали такой поиск с расчетов комплексов, содержащих оксалат в качестве лиганда и пару металлов Cr^{III}-Ni^{III} [27].

Расчеты всех комплексов выполнены по программе GAUSSIAN-03⁶ в приближении B3LYP/LANL2DZ⁷ с полной оптимизацией геометрической структуры каждого комплекса, находящегося в основном энергетическом состоянии с максимальной спиновой мультиплетностью. Для того, чтобы найти оптимальный по структуре и размеру комплекс, нами было рассчитано несколько различных комплексов, из которых корректно моделирующими биметаллические сетки оказались комплексы, изображенные на рис. 2.

Наиболее эффективным оказался комплекс с одной парой металлов и пятью оксалатными анионами, дающий при меньших затратах машинного времени практически такую же геометрическую и электронную структуру, как и комплекс значительно больших размеров в виде кольца. Он и был выбран нами для расчетов комплексов с другими парами металлов. Одновременно с этим было показано, что оптимизация геометрии в таких комплексах только девяти наиболее важных

структурных параметров приводит практически к тем же результатам, что и при полной оптимизации геометрии. Это позволяет сохранить симметрию, которой данные комплексы обладают в твердом теле, и одновременно уменьшить число оптимизируемых параметров (без такого подхода их число приближается к ста). Очевидно, этот подход позволяет при минимальных затратах человеческого и машинного времени рассчитать большое количество таких комплексов для разных пар металлов, что необходимо для нахождения наиболее эффективных из них с точки зрения ферромагнитных свойств. Предложенное нами упрощение является оптимальным для выбора структуры анионов биметаллических комплексов и позволяет достаточно корректно моделировать магнитную подрешетку.

Затем мы выполнили расчеты по поиску оптимальных лигандов (межметалльных мостиков), обеспечивающих максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие. С этой целью нами были рассчитаны константа обменного взаимодействия (J) и СП в таких анионах для четырех наиболее популярных лигандов L (L = оксалат, оксамид, гидроксамат, дитиооксамид) и различных пар трех- и двухвалентных 3d-металлов [28].

Таким образом, мы рассчитали комплексы анионов, содержащих в качестве межметалльного мостика анионы оксалата, оксамида, дитиооксамида

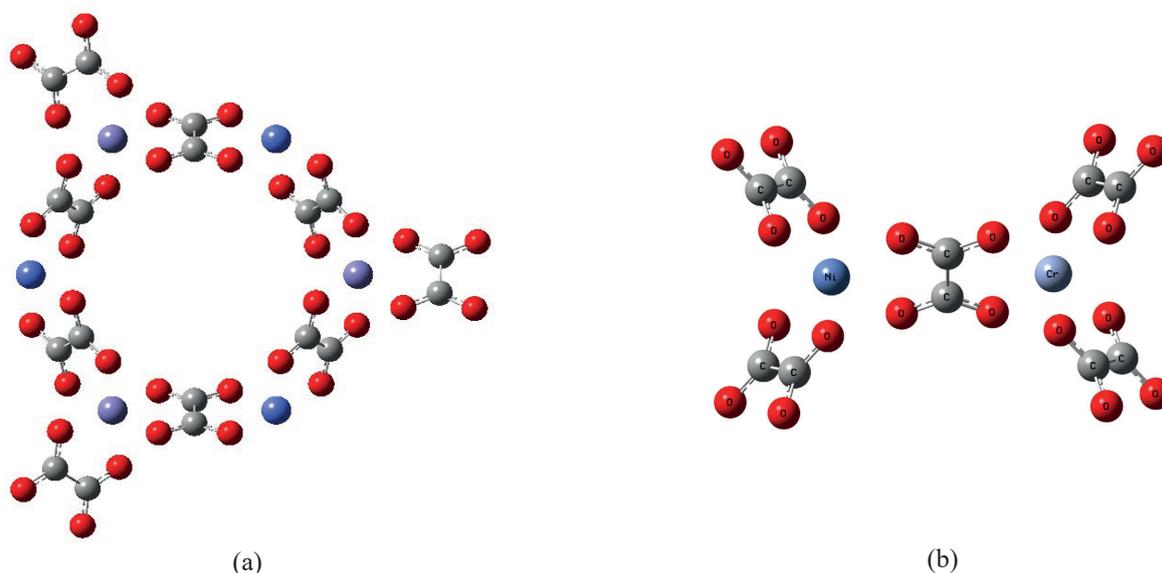


Рис. 2. Комплекс: (а) в виде кольца, (б) образованный одной парой двух- и трехвалентных атомов переходных металлов и пятью анионами оксалатных межметалльных мостиков.

Fig. 2. Complex: (a) in the form of a ring, (b) formed by one pair of di- and trivalent transition metal atoms and five anions of oxalate intermetal bridges.

⁶ License to Use Agreement: Gaussian, Inc. 340 Quinipiac Street. Building 40. Wallingford, CT 06492.

⁷ B3LYP/LANL2DZ – трехпараметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра с базовым набором 2 double- ζ Лос-Аламосской национальной лаборатории (LANL2DZ). / B3LYP/LANL2DZ is the 3-parametric Becke–Lie–Yang–Parr density functional with a Los Alamos National Laboratory 2 double- ζ (LANL2DZ) basic set.

и анион гидроксамовой кислоты для различных пар двух и трехвалентных атомов переходных металлов. Типы лигандов показаны на рис. 3, а примеры рассчитанных анионов комплексов изображены на рис. 4.

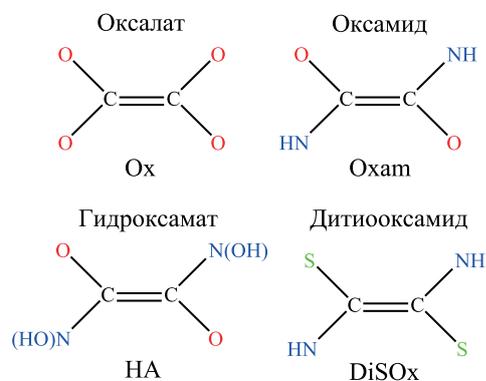


Рис. 3. Типы лигандов, входящих в состав рассчитанных биметаллических комплексов.

Fig. 3. Types of ligands included in the calculated bimetallic complexes.

Все расчеты выполнены в названном выше приближении с полной оптимизацией геометрии с максимальным для каждого аниона значением спиновой мультиплетности. Это комплексы типа $[M_1^{III}M_2^{II}(L)_5]$, где M_1 и M_2 – атомы переходных металлов, а $(L)_5$ означает пять анионов одного из вышеперечисленных лигандов. Затем по программе ORCA⁸ нами были рассчитаны значения константы обменного взаимодействия J . Эти расчеты, как показывает сравнение с литературными данными, дают не только правильный знак константы J , но и

практически точные их количественные значения. В этом отношении данная программа является оптимальной, так как позволяет получать значения констант обменного взаимодействия с точностью в несколько обратных сантиметров, тогда как, например, по программе GAUSSIAN-03 удается получать только правильный знак этих констант. Оценка величин констант обменного взаимодействия J выполнена в приближении B3LYP/TZV⁹, в котором реализован метод Broken Symmetry [29]. Он состоит в расчете полной энергии высокоспинового состояния (high spin, HS), последующей локализации орбиталей и расчете с ними низкоспинового состояния с нарушенной симметрией (broken symmetry, BS). Это позволяет точнее рассчитать энергию низкоспинового состояния посредством однодетерминантного DFT (density functional theory) подхода. В программе ORCA для вычисления констант J используются выражения, полученные из анализа спин-гамильтониана вида $\mathbf{H} = -2J \cdot \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B$ (модель Гейзенберга–Дирака–Ван-Флека):

$$J(1) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / S_{\text{max}}^2) [29-31],$$

$$J(2) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (S_{\text{max}}(S_{\text{max}} + 1))) [32],$$

$$J(3) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}})) [33].$$

С их помощью получают практически одинаковые значения константы J , различающиеся на 1–2 см⁻¹. Принято считать, что значения константы обменного взаимодействия, полученные по формуле $J(3) = -(E[\text{HS}] - E[\text{BS}] / (\langle S^2 \rangle_{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle_{\text{BS}}))$, наиболее теоретически обоснованы, и поэтому были приняты за ее значения. Полученные высокоточные значения констант обменного взаимодействия

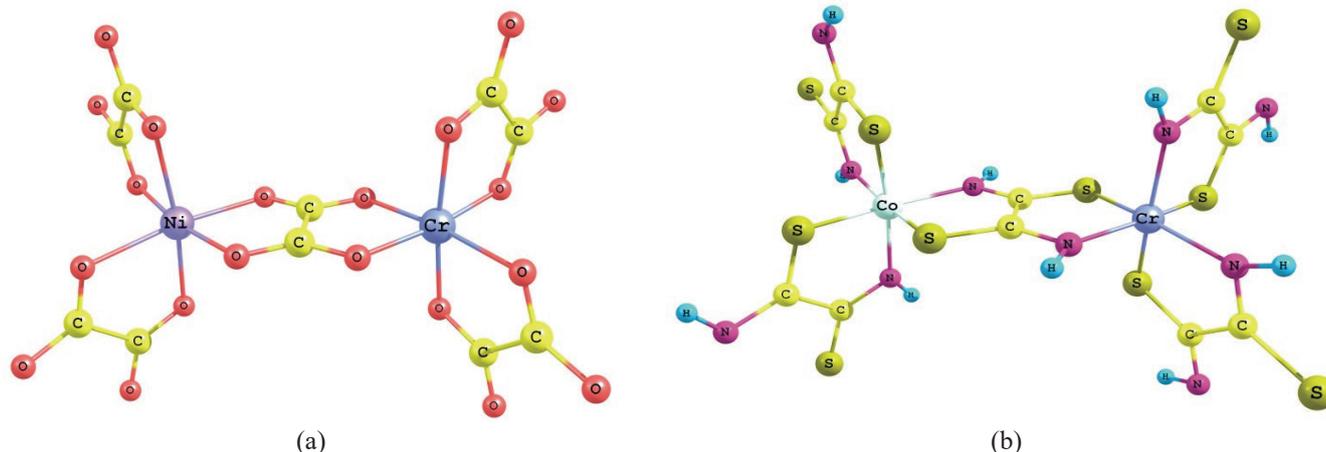


Рис. 4. Пример аниона биметаллического комплекса: (а) с оксалатом, (б) с дитиооксамидом.

Fig. 4. Anion of a bimetallic complex: (a) with oxalate, (b) with dithiooxamide.

⁸ Neese F. ORCA – An *ab initio*, DFT, and Semiempirical Program Package 2.8-01. Bonn: Universität Bonn; 2010. http://wild.life.nctu.edu.tw/~jsyu/OrcaManual_2_9.pdf. Дата обращения 10.08.2023. / Accessed August 10, 2023.

⁹ B3LYP/TVZ – трехпараметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра с базисным набором тройной дзета-валентности (TZV). / B3LYP/TVZ is the 3-parametric Becke–Lie–Yang–Parr density functional with a triple zeta valence (TZV) basis set.

позволяют нам судить не только о характере обменного взаимодействия (ферромагнитное или антиферромагнитное), но и о том, где оно является наиболее сильным. Это в свою очередь позволяет делать заключение о целесообразности использования данной пары металлов с данным лигандом (межметалльным мостиком) для синтеза магнитной подрешетки.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения данных констант, а также зарядовые состояния

комплексов, собственные значения оператора S^2 для максимального значения спиновой мультиплетности $\langle S^2 \rangle_{HS}$ и состояния с нарушенной симметрией. Как видно из табл. 1, моноядерные комплексы, образованные трехвалентным хромом, двухвалентным никелем и трехвалентным железом для всех четырех типов лигандов имеют отрицательные значения констант обменного взаимодействия, что соответствует антиферромагнитному обменно-му взаимодействию в них. Для комплексов,

Таблица 1. Зарядовые состояния комплексов (Заряд), максимальное значение спина (S_{max}), собственные значения оператора S^2 для максимального значения спиновой мультиплетности ($\langle S^2 \rangle_{HS}$) и состояния с нарушенной спиновой симметрией ($\langle S^2 \rangle_{BS}$), константы обменного взаимодействия, рассчитанные нами (J_1, J_2, J_3) и найденные экспериментально (J_{exp}), (см⁻¹)

Table 1. Charge states of complexes (Charge), maximum value of spin (S_{max}), eigenvalues of the operator S^2 for the maximum value of high-spin ($\langle S^2 \rangle_{HS}$) and broken-symmetry ($\langle S^2 \rangle_{BS}$) states, exchange interaction constants calculated by us (J_1, J_2, J_3) and found experimentally (J_{exp}), (cm⁻¹)

$[L_2M_1^{III}LM_2^{II}L_2]^{n-}$	Заряд Charge	S_{max}	$\langle S^2 \rangle_{HS}$	$\langle S^2 \rangle_{BS}$	J_1	J_2	J_3	J_{exp}
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Cr^{III}Ox_2$	-4	3	12.0411	3.0405	-4.01	-3.01	-4.01	-3.1[34]
$Ha_2Cr^{III}(Ha)Cr^{III}Ha_2$	-4	3	12.0888	3.0852	-3.40	-2.55	-3.40	-
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Cr^{III}DiSOx_2$	-4	3	12.1188	3.1226	-10.16	-7.62	-10.17	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Cr^{III}Oxam_2$	-4	3	12.0483	3.0479	-8.98	-6.73	-8.98	-
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Ni^{II}Ox_2$	-5	5/2	8.7765	2.7752	7.99	5.7	8.32	3.5 [35]
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Ni^{II}DiSOx_2$	-5	5/2	8.8201	2.8149	13.85	9.90	14.42	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Ni^{II}Oxam_2$	-5	5/2	8.7771	2.7762	1.33	0.95	1.39	-
$HA_2Cr^{III}(HA)Ni^{II}HA_2$	-5	5/2	8.7783	2.7768	5.32	3.80	5.54	-
$Ox_2Ni^{III}(Ox)Ni^{II}Ox_2$	-6	2	6.0056	2.0028	-14.66	-9.77	-14.65	-22.8 [36]
$Ha_2Ni^{III}(Ha)Ni^{II}Ha_2$	-6	2	6.0092	2.0080	-8.06	-5.37	-8.05	-
$DiSOx_2Ni^{III}(DiSOx)Ni^{II}DiSOx_2$	-6	2	6.0084	2.0029	-24.64	-16.4	-24.6	-
$Oxam_2Ni^{III}(Oxam)Ni^{II}Oxam_2$	-6	2	6.0081	2.0079	-1.1	-0.73	-1.1	-
$Ox_2Fe^{III}(Ox)Fe^{III}Ox_2$	-4	5	30.0135	5.0067	-4.05	-3.37	-4.04	-3.4 [37]
$Ha_2Fe^{III}(Ha)Fe^{III}Ha_2$	-4	5	30.0208	5.0163	-1.66	-1.38	-1.66	-
$DiSOx_2Fe^{III}(DiSOx)Fe^{III}DiSOx_2$	-4	5	30.0268	5.0136	-6.35	-5.29	-6.35	-
$Oxam_2Fe^{III}(Oxam)Fe^{III}Oxam_2$	-4	5	30.0144	5.0058	-5.51	-4.59	-5.51	-
$DiSOx_2Cr^{III}(DiSOx)Co^{II}DiSOx_2$	-5	3	12.0726	3.0668	8.93	6.70	8.92	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Co^{II}Oxam_2(I)$	-5	3	12.0328	3.0301	7.01	5.26	7.01	-
$Oxam_2Cr^{III}(Oxam)Co^{II}Oxam_2(II)$	-5	3	12.0290	3.0284	0.82	0.62	0.82	-
$HA_2Cr^{III}(HA)Co^{II}HA_2$	-5	3	12.0295	3.0278	3.13	2.35	3.13	-
$Ox_2Cr^{III}(Ox)Co^{II}Ox_2$	-5	3	12.0284	3.0269	5.09	3.82	5.09	1.8 [35]

образованных парой из трехвалентного хрома и двухвалентного никеля, максимальное значение J имеет место для комплексов с дитиооксамидом в качестве лиганда ($\sim 14 \text{ см}^{-1}$). Для комплексов, образованных парой из трехвалентного хрома и двухвалентного кобальта, максимальное значение J имеет место также для комплексов с дитиооксамидом в качестве лиганда ($\sim 9 \text{ см}^{-1}$). Причем для обеих пар металлов обменное взаимодействие носит ферромагнитный характер. Таким образом, сочетание пар $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ и $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{II}}$ с дитиооксамидом приводит к наиболее ярко выраженным ферромагнитным свойствам в исследованных нами комплексах.

Затем был проведен расширенный поиск компонент магнитной подрешетки, обеспечивающих в ней максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие [38], который основан на предположении об увеличении константы обменного взаимодействия J между металлами, образующими такие комплексы, при переходе от 3d- к 4d-переходным металлам.

Это предположение основано на примере с комплексом, содержащем пару металлов $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Mo}^{\text{III}}$, для которого значение $J < 0$ оказалось больше по абсолютной величине, чем в комплексе, содержащем пару $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ [39]. Это объяснялось большей диффузностью 4d-оболочки Mo, по сравнению с 3d-оболочкой Cr. Естественно было предположить, что и при $J > 0$ значения J будут увеличиваться для атомов других металлов при переходе от 3d- к 4d-металлам, а возможно и к 5d-металлам, что особенно интересно применительно к комплексам I, являющимся оптимальными для моделирования магнитной решетки, как упоминалось ранее. В связи с этим нами и были выполнены расчеты комплексов I для пар металлов, включающих $M_1 = \text{Cr}, \text{Mo}$; $M_2 = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Tc}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}$, с дитиооксамидом и оксалатом [38].

Кратко опишем методику наших расчетов в этой и последующих работах. Геометрическая структура комплексных анионов I рассчитывалась по программе GAUSSIAN-03 в приближении V3LYP/LANL2DZ с оптимизацией геометрических параметров комплекса для максимального значения спиновой мультиплетности, отвечающего их основному энергетическому состоянию. И затем с полученной геометрией в приближении V3LYP/TZV по программе ORCA рассчитывалась константа J и СП в данных комплексных анионах.

Обратим внимание читателя на то, что комплексы с Pd рассчитаны для его высокоспинового состояния. Считается [40], что Pd обычно находится в низкоспиновом состоянии и диамагнитен. Но было интересно моделировать его магнитные

свойства для высокоспинового состояния по аналогии со спиновыми состояниями других металлов этого ряда. И наш расчет комплекса $[\text{DiSOx}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{DiSOxPd}^{\text{II}}\text{DiSOx}_2]^{5-}$ для низкоспинового состояния Pd в том же приближении, что и для высокоспинового состояния, показал, что его полная энергия энергетически менее выгодна на 6.53 ккал/моль по сравнению с полной энергией такого же высокоспинового комплекса.

Ниже приведена табл. 2, полученная в [38]. Из нее следует, что в комплексах с дитиооксамидным и оксалатным анионом максимальные значения константы J имеют место в комплексе, содержащем пару металлов $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$. Причем для комплексов с дитиооксамидным и оксалатным анионами в качестве лигандов значения константы J уменьшаются в ряду $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Rh}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Ru}^{\text{II}}) > J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Tc}^{\text{II}})$. Таким образом, для 4d-металлов при последовательном переходе от Tc^{II} к Pd^{II} с одним и тем же трехвалентным атомом 3d-металла усиливаются ферромагнитные свойства комплексов I, а значит и свойства магнитной подрешетки, образованной этими комплексами. Из табл. 2 видно, что $J(\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}) \approx J(\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}})$ в комплексах с дитиооксамидом, что свидетельствует о незначительном изменении константы J при замене трехвалентного атома 3d-металла на трехвалентный атом 4d-металла. Примерно такое же соотношение имеет место и с оксалатным лигандом. В [38] также показано, что замена двухвалентного атома 3d-металла на двухвалентный атом 4d-металла приводит к увеличению J . Таким образом, нами вместе с найденной закономерностью об увеличении константы J при переходе от Tc^{II} к Pd^{II} было подтверждено и уточнено предположение об увеличении константы J при переходе от атомов 3d-металлов к атомам 4d-металлов.

На основании данных результатов в [38] был сделан вывод о том, что, в магнитной подрешетке бифункциональных материалов следует ожидать увеличения ферромагнитного обменного взаимодействия при переходе от двухвалентных атомов 3d-металлов к двухвалентным атомам 4d-металлов.

Там же был выполнен анализ распределения СП на атомах металлов в рассматриваемых комплексах по сравнению с их изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$, а также изменения СП в зависимости от входящих в комплекс металлов M1 и M2 и лигандов L. Были введены такие понятия, как $\rho M1$ и $\rho M2$ – сумма СП на атомах координационной сферы трех- и двухвалентных металлов соответственно, а также $\Delta\rho[M1M2]$ – суммарное изменение СП на атомах M1 и M2 по сравнению с изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$. Показано, что имеет

Таблица 2. Значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплекса в высокоспиновом (S_{max}) состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (а.е.), рассчитанные по программе ORCA в приближении B3LYP/TZV, Ox – оксалат, DiSOx – дитиооксамид [38]

Table 2. Values of the exchange interaction constant J (cm^{-1}), energies of the complex in the high-spin (S_{max}) state (E_{HS}) and broken-symmetry state (E_{BS}) (a.u.), calculated using the ORCA program in the approximation B3LYP/TZV, Ox is oxalate, DiSOx is dithiooxamide [38]

$[\text{L}_2\text{M1}^{\text{III}}\text{LM2}^{\text{II}}\text{L}_2]^{5-}$	E_{HS}	E_{BS}	S_{max}	J
L = DiSOx				
Cr ^{III} -Ni ^{II}	-7469.309739	-7469.309344	5/2	14.42
Cr ^{III} -Pd ^{II}	-10901.226790	-10901.226312	5/2	17.46
Cr ^{III} -Co ^{II}	-7343.774151	-7343.773785	3	8.92
Cr ^{III} -Rh ^{II}	-10649.077525	-10649.076847	3	16.52
Cr ^{III} -Fe ^{II}	-7224.704428	-7224.704222	7/2	3.78
Cr ^{III} -Ru ^{II}	-10404.686713	-10404.686350	7/2	6.64
Cr ^{III} -Mn ^{II}	-7112.017316	-7112.017139	4	2.59
Cr ^{III} -Tc ^{II}	-10167.887799	-10167.887428	4	5.43
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-10402.537096	-10402.536783	5/2	11.42
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-13834.344788	-13834.344315	5/2	17.29
Mo ^{III} -Co ^{II}	-10276.884624	-10276.884348	3	6.75
L = Ox				
Cr ^{III} -Ni ^{II}	-4438.630797	-4438.630570	5/2	8.31
Cr ^{III} -Pd ^{II}	-7870.426056	-7870.425737	5/2	11.68
Cr ^{III} -Co ^{II}	-4313.084500	-4313.084500	3	5.09
Cr ^{III} -Rh ^{II}	-7618.362167	-7618.361861	3	7.47
Cr ^{III} -Fe ^{II}	-4194.030180	-4194.030027	7/2	2.80
Cr ^{III} -Ru ^{II}	-7373.977893	-7373.977694	7/2	3.64
Cr ^{III} -Mn ^{II}	-4081.347112	-4081.346974	4	2.01
Cr ^{III} -Tc ^{II}	-7137.188425	-7137.188211	4	3.13
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-7371.736998	-7371.736806	5/2	7.04
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-10803.531705	-10803.531433	5/2	9.97
Mo ^{III} -Co ^{II}	-7246.190992	-7246.190797	3	4.76

место четкая корреляция между ρM2 и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$, а также между константой J и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ для обоих лигандов. Такая корреляция приведена на рис. 5 и 6.

Таким образом, был сделан вывод о том, что лиганд может рассматриваться в качестве проводника СП при ее перетекании от атома одного

металла к другому в процессе образования комплексов. Чем больше такое перетекание, тем больше константа обменного взаимодействия между ними и магнитные свойства становятся более ярко выраженными. Это обстоятельство проясняет физический смысл константы обменного взаимодействия.

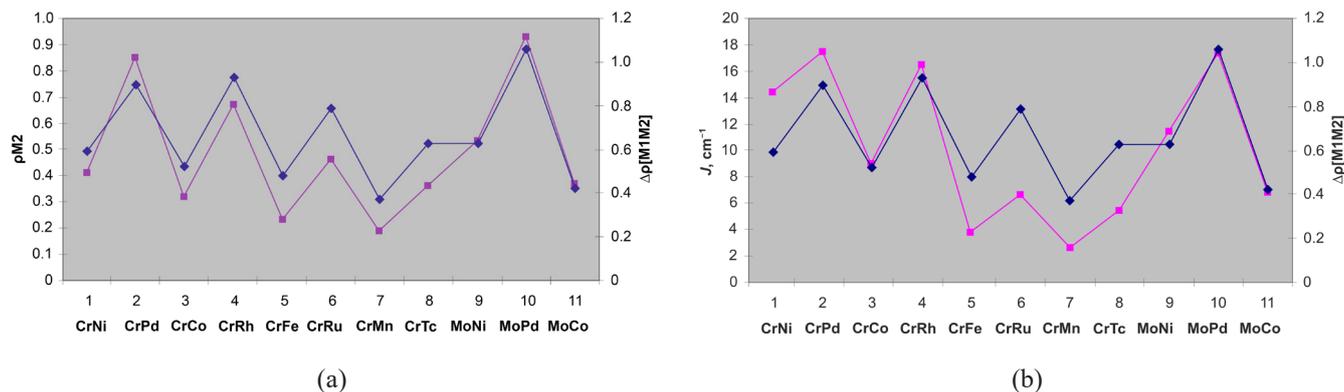


Рис. 5. Корреляции в комплексах I с дитиооксамидом L = DiSOx [38]: (a) ρ_{M2} (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия), (b) константы J (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия).

Fig. 5. Correlations in I complexes with dithioxamide L = DiSOx [38]: (a) ρ_{M2} (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line), (b) constants J (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line).

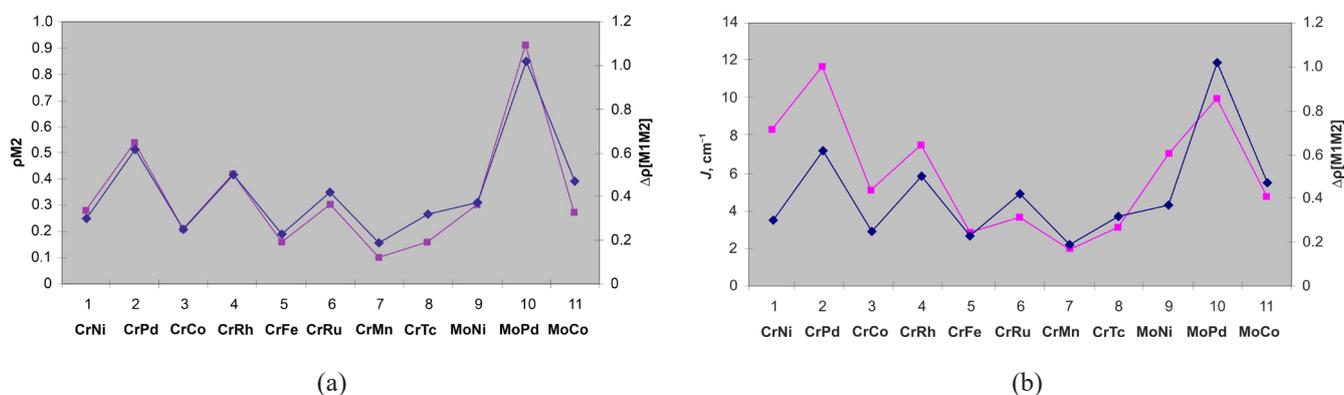


Рис. 6. Корреляции в комплексах I с оксалатом L = Ox [38]: (a) ρ_{M2} (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия), (b) константы J (красная линия) и $\Delta\rho[M1M2]$ (голубая линия).

Fig. 6. Correlations in I complexes with oxalate L = Ox [38]: (a) ρ_{M2} (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line), (b) constants J (red line) and $\Delta\rho[M1M2]$ (blue line).

В нашем недавнем исследовании был продолжен поиск пар металлов, обеспечивающих максимальное ферромагнитное обменное взаимодействие в комплексах, моделирующих магнитную подрешетку бифункциональных материалов [41]. Целью этой работы являлось дальнейшее расширение круга переходных металлов, которые обеспечивают максимальное значение J . Для этого мы провели расчеты комплексов типа I и пар металлов, содержащих M1 = Mo; M2 = Mn, Fe, Tc, Ru, Rh и Pd с дитиооксамидным лигандом, который наиболее эффективен в обеспечении максимального значения J , как показано выше. То есть в качестве трехвалентного металла теперь рассмотрели не Cr, а Mo. Расчеты выполнены в том же приближении, что в предыдущих работах. Прежней осталась и расчетная процедура. То есть геометрическая структура комплексных анионов I рассчитывалась по программе GAUSSIAN-03 в приближении B3LYP/LANL2DZ с оптимизацией геометрических параметров

комплекса для максимального значения спиновой мультиплетности, отвечающего их основному энергетическому состоянию. И затем с полученной геометрией в приближении B3LYP/TZV по программе ORCA рассчитывалась константа J и СП в данных комплексных анионах.

Рассчитанные в [41] значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплексов в высокоспиновом состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (а.е.), а также высокоспиновое состояние (S_{max}) приведены в Табл. 3.

Из табл. 3 видно, что максимальные значения J имеют место в комплексе с $\text{Mo}^{\text{III}}\text{-Pd}^{\text{II}}$. Кроме этого значение J увеличивается при переходе от Fe^{II} к Pd^{II} , то есть при движении вдоль периода слева направо, аналогично комплексам, рассмотренным в предыдущей работе. Таким образом, для 4d-металлов ферромагнитные свойства комплексов I увеличиваются при переходе от Fe^{II} к Pd^{II} без изменения трехвалентного атома 4d-металла.

Таблица 3. Рассчитанные значения константы обменного взаимодействия J (cm^{-1}), энергии комплексов в высокоспиновом состоянии (E_{HS}) и состоянии с нарушенной симметрией (E_{BS}) (a.u.) и высокоспиновое состояние (S_{max}) [41].

Table 3. Calculated values of the exchange interaction constant J (cm^{-1}), the energy of complexes in the HS state (E_{HS}) and the BS state (E_{BS}) (a.u.), and the HS state (S_{max}) [41]

$[\text{L}_2\text{M1}^{\text{III}}\text{LM2}^{\text{II}}\text{L}_2]^{5-}$	E_{HS}	E_{BS}	S_{max}	J
Mo ^{III} -Fe ^{II}	-10157.92816	-10157.92798	7/2	3.27
Mo ^{III} -Ru ^{II}	-13337.79223	-13337.79150	7/2	13.34
Mo ^{III} -Co ^{II}	-10276.88462	-10402.53678	3	6.75
Mo ^{III} -Rh ^{II}	-13582.18732	-13582.18685	3	11.32
Mo ^{III} -Ni ^{II}	-10402.53710	-10402.53678	5/2	11.42
Mo ^{III} -Pd ^{II}	-13834.34479	-13834.34432	5/2	17.29

В то же время значения J возрастают и при перемещении вдоль подгруппы сверху вниз. Можно сказать, что значения константы обменного взаимодействия увеличиваются при перемещении слева направо и сверху вниз по периодической таблице. Таким образом, мы определили область периодической таблицы Менделеева с максимальными значениями константы J . Этот вывод может быть полезен химикам-синтетикам для выбора компонент при синтезе магнитной подрешетки бифункциональных материалов.

Анализ распределения СП по Малликену на атомах металлов в комплексах по сравнению с изолированными катионами трех- и двух-

валентным катионом показал наличие корреляций, аналогичных тем, которые получены в предыдущей работе. Наблюдается корреляция между ρM2 и $\Delta\rho[\text{M1M2}]$, а также соответствие $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ значению J (рис. 7).

Как следствие, сделан вывод, что и здесь лиганд играет роль проводника СП при ее перераспределении от одного атома металла к другому в результате образования комплекса. Чем больше такое перераспределение, тем больше константа обменного взаимодействия между атомами. Этот факт проясняет еще один аспект физического смысла константы обменного взаимодействия.

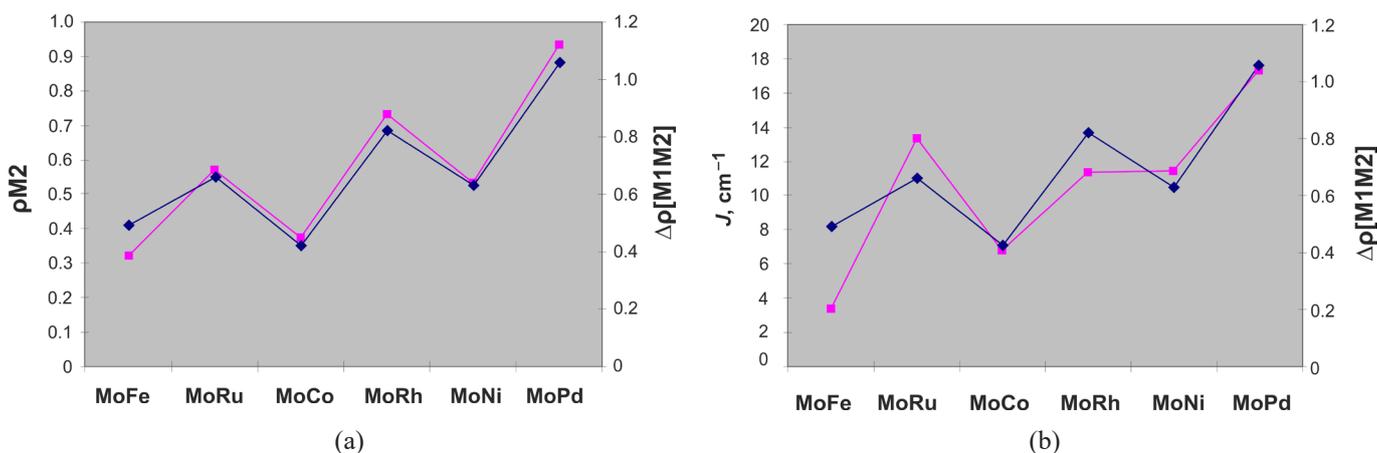


Рис. 7. Корреляция на атомах M1 и M2 в комплексах I по сравнению со SD на изолированных катионах – трехвалентном M1 и двухвалентном M2 [41]: (a) ρM2 (красная линия) с суммарным изменением SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (синяя линия), (b) константы J (красная линия) с суммарным изменением SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (синяя линия).

Fig. 7. Correlation on M1 and M2 atoms in I complexes compared with SD on isolated cations – trivalent M1 and divalent M2 [41]: (a) ρM2 (red line) with total change in SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (blue line), (b) constant J (red line) with total change SD $\Delta\rho[\text{M1M2}]$ (blue line).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в наших работах было получено наглядное значение физического смысла константы обменного взаимодействия – она определяет изменение СП на металлах, образующих комплексы рассмотренного типа, при переходе от изолированных катионов к ним же в составе комплексов. Даны рекомендации химикам-синтетикам по подбору компонент при проведении синтеза магнитных подрешеток бифункциональных материалов.

На протяжении всего периода развития квантовой химии, начиная с ее возникновения как самостоятельной ветви физической химии и квантовой механики до настоящего времени, исследования российских ученых находились в русле наиболее важных направлений науки, по своему уровню не уступали зарубежным исследованиям и продолжают и сейчас пользоваться популярностью. Об этом свидетельствуют печатные работы в ведущих научных изданиях, а также регулярные приглашения к участию в крупных международных форумах.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям – профессору О.П. Чаркину и ведущему научному сотруднику Н.М. Клименко за внимание ко мне в период становления в науке и в последующие годы, а также признательность моему непосредственному руководителю Вице-президенту Российской академии наук академику С.М. Алдошину за постоянный интерес к исследованиям и участие в них.

Acknowledgments

The author expresses deep gratitude to his teachers, Professor O.P. Charkin and Leading Researcher N.M. Klimenko, for their attention to me during the period of formation in science and in subsequent years and thanks my direct supervisor, Vice-President of the Russian Academy of Sciences, Academician S.M. Aldoshin, for his constant interest in research and participation in them.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е. *Химическая связь и строение молекул*. М.; Л.: Госхимиздат; 1946. 587 с.
2. Барановский В.И. *Квантовая механика и квантовая химия*. М.: Академия; 2008. 384 с.
3. Грибов Л.А., Муштакова С.П. *Квантовая химия*. М.: Гардарики; 1999. 390 с.
4. Степанов Н.Ф. *Квантовая механика и квантовая химия*. М.: Мир; 2001. 519 с.
5. Фудзинага С. *Метод молекулярных орбиталей*. М.: Мир; 1983. 461 с.
6. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. United States: Dover publications, Inc.; 1996. 466 p.
7. Заградник Р., Полак Р. *Основы квантовой химии*: пер. с чеш. М.: Мир; 1979. 504 с.
8. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951;23(2):69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
9. Коулсон Ч. *Валентность*: пер. с англ. М.: Мир; 1965. 428 с.
10. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. *Ab initio* расчеты приближенной потенциальной поверхности наикратчайшего пути реакции $\text{BH}+\text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIII:2883–2889.

REFERENCES

1. Syrkin Ya.K., Dyatkina M.E. *Khimicheskaya svyaz i stroenie molekul (Chemical Bonding and Structure of Molecules)*. Moscow, Leningrad: Goskhimizdat; 1946. 587 p. (in Russ.).
2. Baranovskii V.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya (Quantum Mechanics and Quantum Chemistry)*. Moscow: Akademiya; 2008. 384 p. (in Russ.).
3. Gribov L.A., Mushtakova S.P. *Kvantovaya khimiya (Quantum Chemistry)*. Moscow: Gardariki; 1999. 390 p. (in Russ.).
4. Stepanov N.F. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya (Quantum Mechanics and Quantum Chemistry)*. Moscow: Mir; 2001. 519 p. (in Russ.).
5. Fudzinaga S. *Metod molekulyarnykh orbitalei (Method of Molecular Orbitals)*. Moscow: Mir; 1983. 461 p. (in Russ.).
6. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. United States: Dover publications, Inc.; 1996. 466 p.
7. Zagradsnik R., Polak R. *Osnovy kvantovoi khimii (Fundamentals of Quantum Chemistry)*: transl. from Czech. Moscow: Mir; 1979. 504 p. (in Russ.).
- [Zahradsnik R., Polak R. *Zaklady Kvantove Chemie*. Praha. 1976. 437 p. (in Czech.).]

11. Боженко К.В., Болдырев А.И., Чаркин О.П. Перераспределение электронной плотности в реакции $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$ по данным расчетов *ab initio*. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIII:2890–2897.
12. Чаркин О.П., Боженко К.В., Болдырев А.И. Перераспределение электронной плотности и безбарьерные пути некоторых реакций. *Журн. неорг. химии*. 1978;XXIV:588–593.
13. Gangi R.A., Bader R.F.W. Study of potential surfaces of the ground and first excited singlet states of H_2O . *J. Chem. Phys.* 1971;55(11):5369–5377. <https://doi.org/10.1063/1.1675681>
14. Blint R.J., Newton M.D. *Ab initio* potential energy surfaces for the reactions of atomic carbon with molecular hydrogen. *Chem. Phys. Lett.* 1975;32(1):178–183. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85195-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85195-5)
15. Schaefer H.F.III. Electron correlation in the lowest $^1\Sigma^+$ state of beryllium oxide. *J. Chem. Phys.* 1971;55(1):176–181. <https://doi.org/10.1063/1.1675505>
16. Bauschlicher C.W., Schaefer H.F.III, Bender C.F. The least-motion insertion reaction $\text{CH}_2 (^1A_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$. Theoretical study of a process forbidden by orbital symmetry. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98(7):1653–1658. <https://doi.org/10.1021/ja00423a002>
17. Cremaschi P., Simonetta M. *Ab initio* calculations for the reactions $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2*. 1974;70:1801–1809. <https://doi.org/10.1039/F29747001801>
18. Pendergast P., Fink W.H. All-electron nonempirical calculations of potential surfaces. III. Dissociation of ketene into CH_2 and CO . *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98:648–655.
19. Jonsson B., Karlstrom G., Wennerstrom H., et al. *Ab initio* molecular orbital calculations of the water-carbon dioxide system. Reaction pathway for reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977;99(4):4628–4632. <https://doi.org/10.1021/ja00456a018>
20. Вудворд Р., Хоффман Р. *Сохранение орбитальной симметрии*: пер. с англ. М.: Мир; 1971. 207 с.
21. Fukui H. An MO – theoretical illumination for the principle of stereoselection. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1966;39(3):498–503. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.498>
22. Пирсон Р. *Правила симметрии в химических реакциях*: пер. с англ. М.: Мир; 1979. 582 с.
23. Клименко Н.М., Боженко К.В., Гескин В.М., Темкин О.Н. Анализ перераспределения электронной плотности в ходе реакций нуклеофильного присоединения H^- и F^- к молекулам ацетилена и метилацетилена по данным расчетов *ab initio*. *Известия АН. Сер. хим.* 1995;(12):2373–2377.
24. Klimentko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *Ab initio* calculations of minimum-energy pathways of the nucleophilic addition of the H^- anion, LiH molecule and Li^+/H^- ion pair to acetylene and methyl acetylene. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1999;490(1–3):233–241.
25. Поленов Е.А., Клименко Н.М., Дунашев Е.А., Боженко К.В., Грабовская Ж.Е. Обоснование угловой зависимости констант изотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в β -положении π -радикалов. *Журн. физ. химии*. 1986;60(8):1909–1913.
26. Алдошин С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам. *Известия АН. Сер. хим.* 2008;(4):704–721.
27. Боженко К.В., Корчагин Д.В., Утеньшев А.Н., Санина Н.А., Алдошин С.М. Компьютерный поиск новых мостиковых лигандов в магнитных подрешетках бифункциональных материалов. *Системы управления и информационные технологии*. 2010;39(2):292–294.
8. Roothaan C.C.J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.* 1951;23(2):69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
9. Koulson Ch. *Valentnost' (Valence)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1965. 428 p. (in Russ.).
[Koulson C.A. *Valence*. NY: Oxford University Press; 1961. 428 p.]
10. Bozhenko K.V., Boldyrev A.I., Charkin O.P. *Ab initio* calculations of the approximate potential surface of the shortest reaction path $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIII:2883–2889 (in Russ.).
11. Bozhenko K.V., Boldyrev A.I., Charkin O.P. Redistribution of electron density in the reaction $\text{BH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BH}_3$ according to calculations *ab initio*. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIII:2890–2897 (in Russ.).
12. Charkin O.P., Bozhenko K.V., Boldyrev A.I. Redistribution of electron density and barrier-free pathways of some reactions. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1978;XXIV:588–593 (in Russ.).
13. Gangi R.A., Bader R.F.W. Study of potential surfaces of the ground and first excited singlet states of H_2O . *J. Chem. Phys.* 1971;55(11):5369–5377. <https://doi.org/10.1063/1.1675681>
14. Blint R.J., Newton M.D. *Ab initio* potential energy surfaces for the reactions of atomic carbon with molecular hydrogen. *Chem. Phys. Lett.* 1975;32(1):178–183. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85195-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85195-5)
15. Schaefer H.F.III. Electron correlation in the lowest $^1\Sigma^+$ state of beryllium oxide. *J. Chem. Phys.* 1971;55(1):176–181. <https://doi.org/10.1063/1.1675505>
16. Bauschlicher C.W., Schaefer H.F.III, Bender C.F. The least-motion insertion reaction $\text{CH}_2 (^1A_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$. Theoretical study of a process forbidden by orbital symmetry. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98(7):1653–1658. <https://doi.org/10.1021/ja00423a002>
17. Cremaschi P., Simonetta M. *Ab initio* calculations for the reactions $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2*. 1974;70:1801–1809. <https://doi.org/10.1039/F29747001801>
18. Pendergast P., Fink W.H. All-electron nonempirical calculations of potential surfaces. III. Dissociation of ketene into CH_2 and CO . *J. Amer. Chem. Soc.* 1976;98:648–655.
19. Jonsson B., Karlstrom G., Wennerstrom H., et al. *Ab initio* molecular orbital calculations of the water-carbon dioxide system. Reaction pathway for reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. *J. Amer. Chem. Soc.* 1977;99(4):4628–4632. <https://doi.org/10.1021/ja00456a018>
20. Woodward R., Hoffman R. *Сохранение орбитальной симметрии (Preservation of Orbital Symmetry)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1971. 207 p. (in Russ.).
[Woodward R., Hoffman R. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Weinheim.: Verlag Chemie; 1970. 192 p.]
21. Fukui H. An MO – theoretical illumination for the principle of stereoselection. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1966;39(3):498–503. <https://doi.org/10.1246/bcsj.39.498>
22. Pearson R. *Pravila simmetrii v khimicheskikh reaktsiyakh (Rules of Symmetry in Chemical Reactions)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1979. 582 p. (in Russ.).
[Pearson R.G. *Symmetry Rules for Chemical Reactions*. New York: John Wiley; 1976. 548 p.]
23. Klimentko N.M., Bozhenko K.V., Geskin V.M., Temkin O.N. Analysis of electron density redistribution during nucleophilic addition reactions of H and F to acetylene and methylacetylene molecules according to *ab initio* calculations. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 1995;(12):2373–2377 (in Russ.).

28. Корчагин Д.В., Утеньшев А.Н., Боженко К.В., Санина Н.А., Алдошин С.М. Квантово-химическое исследование обменных магнитных взаимодействий в комплексах переходных металлов с бидентатными мостиковыми лигандами. *Известия АН. Сер. хим.* 2011;(6):1016–1020.
29. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 1981;74(10):5737–5743. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
30. Ginsberg A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method. *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102(1):111–117. <https://doi.org/10.1021/ja00521a020>
31. Noodleman L., Davidson E.R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* 1986;109(1):131–143. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80192-6)
32. Bencini A., Gatteschi D. X.alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 1986;108(19):5763–5771. <https://doi.org/10.1021/ja00279a017>
33. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., et al. *Ab initio* computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn_2O_2 complex: comparison of broken-symmetry approaches. *Chem. Phys. Lett.* 2000;319(3–4):223–230. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
34. Masters V.M., Sharrad C.A., Bernhardt P.V., Gahan L.R., Moubaraki B., Murrayb K.S. Synthesis, structure and magnetism of the oxalato-bridged chromium(III) complex $[\text{NBu}_4]_4[\text{Cr}_2(\text{ox})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998;(3):413–416. <https://doi.org/10.1039/A705265K>
35. Tamaki H., Zhong Z. J., Natsumoto N., Kida S., Koliikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa Y. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(*n*-butyl) ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(18):6974–6979. <https://doi.org/10.1021/ja00044a004>
36. Roman P., Guzman-Miralles C., Lague A., Beitia J.L., Cano J., Lloret F., Julve S., Alvarez M. Influence of the Peripheral Ligand Atoms on the Exchange Interaction in Oxalato-Bridged Nickel(II) Complexes: An Orbital Model. Crystal Structures and Magnetic Properties of $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* 1996;35(13):3741–3751. <https://doi.org/10.1021/ic951081g>
37. Rashid S., Turner S.S., Day P., Light M.E., Hursthouse M.B. Molecular Charge-Transfer Salt of BEDT–TTF [Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with the Oxalate-Bridged Dimeric Anion $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2000;39(11):2426–2428. <https://doi.org/10.1021/ic991409w>
38. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Quantum-chemical modeling of exchange coupling in the magnetic sublattice of bifunctional compounds containing heterometallic complexes of 3d and 4d metals with oxalate and dithiooxamide ligands. *Struct. Chem.* 2017;28(4):965–974. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0900-0>
39. Desplanches C., Ruiz E., Alvarez S. Exchange coupling in metal complexes of the second transition series: a theoretical exploration. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003;2003(9):1756–1760. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200457>
40. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R., Patrick B.O., Hicks R.G. Magnetostructural studies of palladium (II) and platinum (II) complexes of verdazyl radicals. *J. Mater. Chem.* 2011;21(5):1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C0JM02560G>
24. Klimenko N.M., Bozhenko K.V., Strunina E.V., Rykova E.A., Temkin O.N. *Ab initio* calculations of minimum-energy pathways of the nucleophilic addition of the H^- anion, LiH molecule and Li^+/H^- ion pair to acetylene and methyl acetylene. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1999;490(1–3):233–241.
25. Polenov E.A., Klimenko N.M., Dunyashev E.A., Bozhenko K.V., Grabovskaya Zh.E. Substantiation of the angular dependence of the constants of isotropic hyperfine interaction with atomic nuclei in the β -position of π -radicals. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii.* 1986;60(8):1909–1913 (in Russ.).
26. Aldoshin S.M. Heading to photo-switchable magnets. *Russ. Chem. Bull.* 2008;57(4):718–735. <https://doi.org/10.1007/s11172-008-0112-x>
- [Original Russian Text: Aldoshin S.M. Heading to photo-switchable magnets. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2008;(4):704–721 (in Russ.).]
27. Bozhenko K.V., Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Computer design of the bifunctional materials with new bridge ligands in magnetic sublattice. *Sistemy Upravleniya i Informatsionnye Tekhnologii.* 2010;39(2):292–294 (in Russ.).
28. Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Bozhenko K.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Magnetic exchange coupling in transition metal complexes with bidentate bridging ligands: a quantum chemical study. *Russ. Chem. Bull.* 2011;60(6):1040–1044. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0164-1>
- [Original Russian Text: Korchagin D.V., Utenyshev A.N., Bozhenko K.V., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Magnetic exchange coupling in transition metal complexes with bidentate bridging ligands: a quantum chemical study. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2011;(6):1016–1020 (in Russ.).]
29. Noodleman L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* 1981;74(10):5737–5743. <https://doi.org/10.1063/1.440939>
30. Ginsberg A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method. *J. Am. Chem. Soc.* 1980;102(1):111–117. <https://doi.org/10.1021/ja00521a020>
31. Noodleman L., Davidson E.R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* 1986;109(1):131–143. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80192-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80192-6)
32. Bencini A., Gatteschi D. X.alpha.-SW calculations of the electronic structure and magnetic properties of weakly coupled transition-metal clusters. The $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ dimers. *J. Am. Chem. Soc.* 1986;108(19):5763–5771. <https://doi.org/10.1021/ja00279a017>
33. Soda T., Kitagawa Y., Onishi T., et al. *Ab initio* computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn_2O_2 complex: comparison of broken-symmetry approaches. *Chem. Phys. Lett.* 2000;319(3–4):223–230. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00166-4)
34. Masters V.M., Sharrad C.A., Bernhardt P.V., Gahan L.R., Moubaraki B., Murrayb K.S. Synthesis, structure and magnetism of the oxalato-bridged chromium(III) complex $[\text{NBu}_4]_4[\text{Cr}_2(\text{ox})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998;(3):413–416. <https://doi.org/10.1039/A705265K>
35. Tamaki H., Zhong Z. J., Natsumoto N., Kida S., Koliikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa Y. Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies $\{\text{NBu}_4[\text{MCr}(\text{ox})_3]\}_x$ (NBu_4^+ = tetra(*n*-butyl) ammonium ion; ox^{2-} = oxalate ion; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(18):6974–6979. <https://doi.org/10.1021/ja00044a004>

41. Алдошин С.М., Боженко К.В., Утенышев А.Н. Теоретическое моделирование обменного взаимодействия Мо с 3d и 4d металлами в комплексах с дитиооксамидом. *Известия АН. Сер. хим.* 2022;(4):819–823.
36. Roman P., Guzman-Mirallas C., Lague A., Beitia J.I., Cano J., Lloret F., Julve S., Alvarez M. Influence of the Peripheral Ligand Atoms on the Exchange Interaction in Oxalato-Bridged Nickel(II) Complexes: An Orbital Model. Crystal Structures and Magnetic Properties of $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.* 1996;35(13):3741–3751. <https://doi.org/10.1021/ic951081g>
37. Rashid S., Turner S. S., Day P., Light M.E., Hursthouse M.B. Molecular Charge-Transfer Salt of BEDT–TTF [Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] with the Oxalate-Bridged Dimeric Anion $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5]^{4-}$. *Inorg. Chem.* 2000;39(11):2426–2428. <https://doi.org/10.1021/ic991409w>
38. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Quantum-chemical modeling of exchange coupling in the magnetic sublattice of bifunctional compounds containing heterometallic complexes of 3d and 4d metals with oxalate and dithiooxamide ligands. *Struct. Chem.* 2017;28(4):965–974. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0900-0>
39. Desplanches C., Ruiz E., Alvarez. S. Exchange coupling in metal complexes of the second transition series: a theoretical exploration. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003;2003(9):1756–1760. <https://doi.org/10.1002/ejic.200200457>
40. McKinnon S.D.J., Gilroy J.B., McDonald R., Patrick B.O., Hicks R.G. Magnetostructural studies of palladium (II) and platinum (II) complexes of verdazyl radicals. *J. Mater. Chem.* 2011;21(5):1523–1530. <https://doi.org/10.1039/C0JM02560G>
41. Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Exchange interaction of Mo with 3d and 4d metals in complexes with dithiooxamide: a theoretical modeling. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71(4):819–823. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3483-5>
- [Original Russian Text: Aldoshin S.M., Bozhenko K.V., Utenyshev A.N. Exchange interaction of Mo with 3d and 4d metals in complexes with dithiooxamide: a theoretical modeling. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya.* 2022;(4):819–823 (in Russ.).]

Об авторе:

Боженко Константин Викторович, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семёнова, д. 1). E-mail: bogenko@icp.ac.ru. Scopus Author ID 57211719875, ResearcherID D-5219-2019, SPIN-код РИНЦ 3355-4370, <http://orcid.org/0000-0002-5786-5297>

About the author:

Konstantin V. Bozhenko, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Leading Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian Academy of Sciences (1, Akademika Semenova pr., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia). E-mail: bogenko@icp.ac.ru. Scopus Author ID 57211719875, ResearcherID D-5219-2019, RSCI SPIN-code 3355-4370, <http://orcid.org/0000-0002-5786-5297>

Поступила: 16.03.2023; получена после доработки: 10.04.2023; принята к опубликованию: 11.08.2023.
The article was submitted: March 16, 2023; approved after reviewing: April 04, 2023; accepted for publication: August 11, 2023.