

УДК 546.732

НОВЫЕ *бис-о-СЕМИХИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С БИДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ*

© 2023 г. А. А. Золотухин¹, *, М. П. Бубнов¹, Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин¹,
А. С. Богомяков², В. К. Черкасов¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: aaz@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Синтезированы два новых *бис-о-семихиноновых комплекса кобальта*: (Pruz-Phen)Co(3,6-DBSQ)₂ (I), (Bruz)Co(3,6-DBSQ)₂ (II) (Pruz-Phen = пиразино[2,3-f][1,10]фенантролин, Bruz = бипиразин, 3,6-DBSQ = анион-радикал 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона). По данным рентгеноструктурного анализа, оба комплекса имеют тригонально-призматическую геометрию внутренней координационной сферы. Согласно распределению длин связей C—O и Co—O, отражающих валентное состояние металла и лигандов, это комплексы двухвалентного кобальта в окружении двух семихиноновых анион-радикальных лигандов. Результаты магнетохимических измерений свидетельствуют о том, что комплекс с пиразино[2,3-f][1,10]фенантролином является производным низкоспинового двухвалентного кобальта, в то время как его бипиразиновый структурный аналог представляет собой соединение высокоспинового кобальта(II).

Ключевые слова: комплексы кобальта, *о*-семихиноны, тригональная призма, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0132344X22700165, **EDN:** BOCLWY

Шестикоординационные комплексы кобальта на основе редокс-активных лигандов (в частности, стерически-затрудненных *о*-хинонов) вызывают значительный исследовательский интерес в связи с тем, что многие из указанных соединений демонстрируют явление редокс-изомерии [1–3]. В общем случае этот феномен заключается в обратимом внутримолекулярном переносе электрона между ионом переходного металла и редокс-активным лигандом при внешнем воздействии. В случае *бис*-диоксоленовых производных кобальта этот процесс сопровождается изменением спиновой мультиплетности иона металла. Редокс-изомерные переходы протекают как в растворе [4], так и в кристаллической фазе [5] под действием таких факторов, как температура, давление, магнитное поле и электромагнитное излучение различного диапазона [6–9]. Поскольку изменение электронной молекулярной структуры при редокс-изомерном превращении приводит к переключению макроскопических свойств образцов комплексов (намагниченность, спектральные характеристики, электропроводимость), указанные соединения обладают значительным потенциалом применения в качестве компонентов молекулярных переключателей, сенсоров, запоминаю-

щих устройств и других функциональных материалов нового поколения [10].

Параметры редокс-изомерного перехода в кристаллической фазе определяются структурными особенностями упаковки комплекса [11, 12], наличием гостевых молекул растворителя в решетке [13], и в первую очередь, электроноакцепторными свойствами входящих в состав комплекса диоксоленовых и N-донорных лигандов [14, 15]. Следует отметить, что все известные на данный момент редокс-изомерные *бис*-диоксоленовые производные кобальта характеризуются искаженной октаэдрической геометрией координационного центра. Комpleксы аналогичного состава, имеющие тригонально-призматическую геометрию, не претерпевают редокс-изомерного превращения, существуя только в форме *бис-о-семихиноновых производных* двухвалентного высокоспинового кобальта [15–17]. С другой стороны, соединения высокоспинового Co²⁺, обладающие указанной геометрией, проявляют свойства мономолекулярных магнитов (Single Molecular Magnet – SMM) [18, 19].

В рамках настоящего исследования синтезированы *бис*-диоксоленовые комплексы кобальта на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (**3,6-DBQ**), содержащие пиразино[2,3-f][1,10]фе-

нантролин (**Pyz-Phen**) и бипиразин (**Bpyz**) в качестве N-донорных лигандов, исследована их молекулярная структура и магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов осуществляли в вакуумированных ампулах в отсутствие следов воздуха и влаги. Использованные в работе растворители очищали согласно рекомендациям [20]. В работе применяли коммерчески доступные реактивы (Aldrich): пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин, бипиразин и октакарбонил дикобальта. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. ИК-спектры (диапазон 7000–400 cm^{-1}) регистрировали на Фурье-спектрометре FSM-1201 в вазелиновом масле в кюветах из KBr. Температурную зависимость магнитной восприимчивости исследовали на SQUID-магнетометре Quantum Design MPMSXL в температурном интервале 2–350 К в магнитном поле 5000 Э. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = [3k\chi T/(N_A \mu_B^2)]^{1/2}$, где N_A , μ_B и k – число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно. Компьютерное моделирование магнитных свойств комплексов и определение параметров обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в них проводили с помощью программных средств Mjölnir [21].

Синтез комплекса (Pyz-Phen)Co(3,6-DBSQ)₂ · 2C₇H₈ (I). Раствор Co₂(CO)₈ (0.093 г, 0.272 ммоль) в 10 мл ТГФ приливали к раствору 3,6-DBQ (0.239 г, 1.088 ммоль) и пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролина (0.126 г, 0.544 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь темно-коричневого цвета нагревали на водяной бане до прекращения выделения CO. Растворитель упаривали досуха, твердый остаток растворяли в толуоле, отфильтровывали и оставляли в горячей водяной бане на ночь. Выпавшие темные пластины с фиолетовым отливом отделяли фильтрованием, промывали холодным *n*-гексаном и сушили в вакууме. В процессе сушки кристаллы начинают разрушаться, поэтому высушивание не закончили. В выделенные кристаллы добавляли толуол для сохранности. Выход ~0.085 г (21%).

Найдено, %: C, 73.68; H, 7.02; N, 6.08.

Для C₅₆H₆₄N₄O₄Co

вычислено, %: C, 73.42; H, 7.04; N, 6.12.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1578 сл, 1545 сп, 1506 сл, 1456 с, 1446 с, 1406 сп, 1352 сп, 1344 сп, 1277 сл, 1211 сл, 1121 сл, 1081 сл, 1027 сл, 955 сп, 820 сл, 812 сп, 735 сп, 723 сл, 653 сл, 531 сл, 488 сл.

Синтез комплекса (Bpyz)Co(3,6-DBSQ)₂ · 2C₇H₈ (II). К раствору Co₂(CO)₈ (0.085 г, 0.248 ммоль) в 10 мл приливали раствор 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (0.219 г, 0.994 ммоль) в 10 мл толуола. Раствор нагревали на водяной бане 40 мин, затем добавляли горячий раствор бипиразина (0.0785 г, 0.497 ммоль) в 5 мл толуола. Темно-синий раствор оставляли медленно остывать при комнатной температуре. Черно-фиолетовые мелкие кристаллы отфильтровывали, промывали *n*-гексаном и высушивали в вакууме. Выход 0.117 г (28%).

Найдено, %: C, 71.67; H, 7.76; N, 6.89.

Для C₅₀H₆₂N₄O₄Co

вычислено, %: C, 71.32; H, 7.42; N, 6.65.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1602 сл, 1543 сп, 1467 с, 1445 с, 1407 сп, 1354 сп, 1343 сп, 1308 сл, 1274 сл, 1201 сл, 1155 сп, 1106 сл, 1060 сл, 1034 сп, 958 сп, 934 сл, 841 сп, 829 сл, 814 сл, 736 сп, 696 сл, 654 сп, 536 сл, 511 сл, 493 сл, 455 сп.

PCA комплексов I и II проведен на автоматических дифрактометрах Oxford Xcalibur Eos (комплекс I) и Bruker D8 Quest (II) (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ CrysAlisPro [22] для комплекса I и SAINT [23] для II. Алгоритм SCALE3 ABSPACK (I) и программа SADABS [24] (II) использованы для введения правок на поглощение. Все структуры расшифрованы методом “dual-space” с использованием программы SHELXT [25]. Все неводородные атомы в комплексах I и II уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [26]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH₃-групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных групп). Соединение II уточнено как двухкомпонентный двойник с относительными весами компонентов 0.59 : 0.41. Как в кристалле I, так и в II на каждую молекулу целевого комплекса присутствуют две сольватные молекулы толуола. Молекулы толуола в кристалле I разупорядочены по двум положениям и уточнены с использованием инструкций AFIX 66, DFIX и ISOR. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I и II приведены в табл. 1.

Структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (2165092 (I) и 2165093 (II); ccdc.cam.ac.uk/structures/).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	C ₅₆ H ₆₄ N ₄ O ₄ Co	C ₅₀ H ₆₂ N ₄ O ₄ Co
<i>M</i>	916.04	841.96
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пр. гр.	<i>Cmcm</i>	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁
Параметры ячейки:		
<i>a</i> , Å	22.628(3)	10.7481(6)
<i>b</i> , Å	11.4129(13)	18.8946(10)
<i>c</i> , Å	18.896(2)	22.6404(11)
<i>V</i> , Å ³	4879.9(11)	4597.8(4)
<i>Z</i>	4	4
ρ (выч.), мг/м ³	1.247	1.216
μ, мм ⁻¹	0.402	0.420
Размер кристалла, мм	0.61 × 0.23 × 0.18	0.63 × 0.49 × 0.29
<i>F</i> (000)	1948	1796
θ, град	2.940–27.997	2.097–27.999
Число отражений собранных/ независимых	21 561/3079	40 605/11 079
<i>R</i> _{int}	0.1118	0.0311
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0783 0.1688	0.0341 0.0752
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0870 0.1725	0.0430 0.0781
<i>S</i>	1.073	1.039
Абсолютный структурный параметр		0.414(11)
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.741/–0.910	0.244/–0.392

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I и II получали по реакции октакарбонила дикобальта с двумя эквивалентами

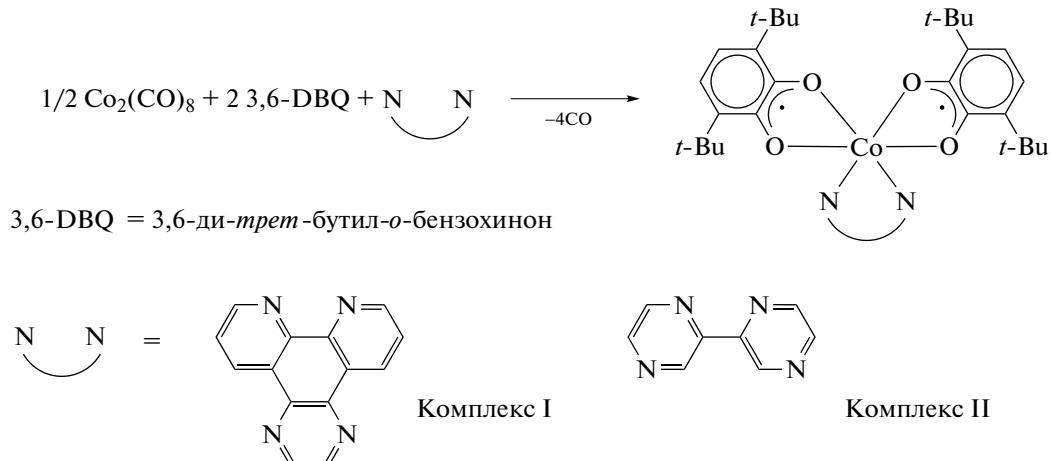


Схема 1.

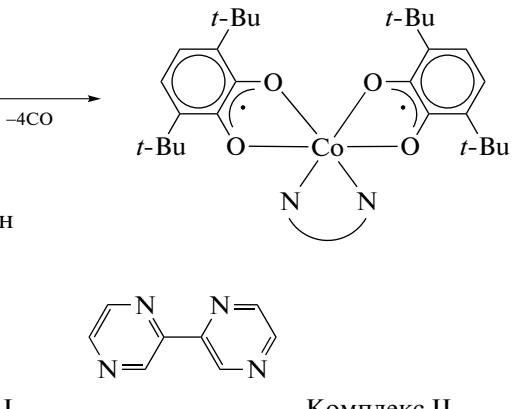
Комплексы выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы по данным монокристального рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и магнетохимии.

По данным рентгеноструктурного анализа, соединения I и II представляют собой шестикоординационные комплексы кобальта. В независимой области ячейки I находится только 0.25 молекулы комплекса. Катионы Co^{2+} в обеих молекулах связаны с двумя диоксоленовыми лигандами и одним хелатным нейтральным азотным лигандом (рис. 1). Координационное окружение кобальта в обоих комплексах представляет собой искаженную тригональную призму. Основные геометрические характеристики в комплексах I и II близки между собой (табл. 2). Распределение расстояний в диоксоленовых лигандах в комплексах I и II соответствуют анион-радикальной форме [27, 28] (соответствующие расчетные заряды лигандов составляют $-1.03e$ (I) и -0.99 и $-0.89e$ (II)). Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{Co}-\text{N}$ в комплексах I и II (табл. 2) находятся в хорошем согласии с таковыми в ранее опубликованных шестикоординационных комплексах $\text{Co}(\text{II})$ [16, 29, 30].

В кристаллическом строении комплексов есть некоторое сходство. Молекулы в кристалле образуют слои (рис. 2).

В кристалле молекулы комплекса I располагаются таким образом, что реализуются четыре типа межмолекулярных ван-дер-ваальсовых $\text{O}\dots\text{H}$ контактов (рис. 3). Расстояния между атомами водорода и кислорода составляют 2.605 Å. Кроме того, каждая молекула комплекса дополнительно реализует по два межмолекулярных $\pi\dots\pi$ -взаимодействия с молекулами толуола. Двугранный угол

ми *o*-хинона и одним – нейтрального N-донорного лиганда (схема 1).



между плоскостями толуола и пиразино[2,3-f][1,10]фенантролинового лиганда составляет 5.02°, а расстояние между центрами ароматических систем 3.491 Å. Такие геометрические характеристики свидетельствуют о существовании межмолекулярных $\pi\dots\pi$ -взаимодействий [31]. В отличие от комплекса I, сильные межмолекулярные O...H-взаимодействия в кристалле II отсутствуют. Однако плоскости молекул толуола в II практически параллельны плоскости бипиразинового лиганда. Соответствующие двугранные углы составляют 1.19° и 4.44°, а расстояния между центроидами, построенными из ароматических систем толуолов, и серединой связи бипиразина C(32)–C(33) составляют 3.464 и 3.566 Å. Таким образом, как и в случае комплекса I, каждая молекула комплекса II реализует по два межмолекулярных $\pi\dots\pi$ -взаимодействия с молекулами толуола (рис. 4).

ИК-спектры комплексов отражают их лигандный состав с учетом степени окисления. Таким образом, можно проследить наличие нейтральных N-донорных лигандов в составе комплексов по их ИК-спектрам (рис. 5, 6).

Кроме того, сходство строения молекул I и II находит свое отражение в ИК-спектрах, которые очень похожи. Наличие семихинонового лиганда в комплексах определяется по характерному набору полос в области 700–1600 cm^{-1} . Присутствуют полосы 1545 (I) и 1542 cm^{-1} (II), соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ (аром.); 1406 cm^{-1} – деформационным (*sym* и *asym*) колебаниям метильных групп (CH_3 -фрагмента *triet*-бутильной группы); полоса 1277 (I) и 1274 (II) cm^{-1} скелетных колебаний *triet*-бутильной группы; полосы 955

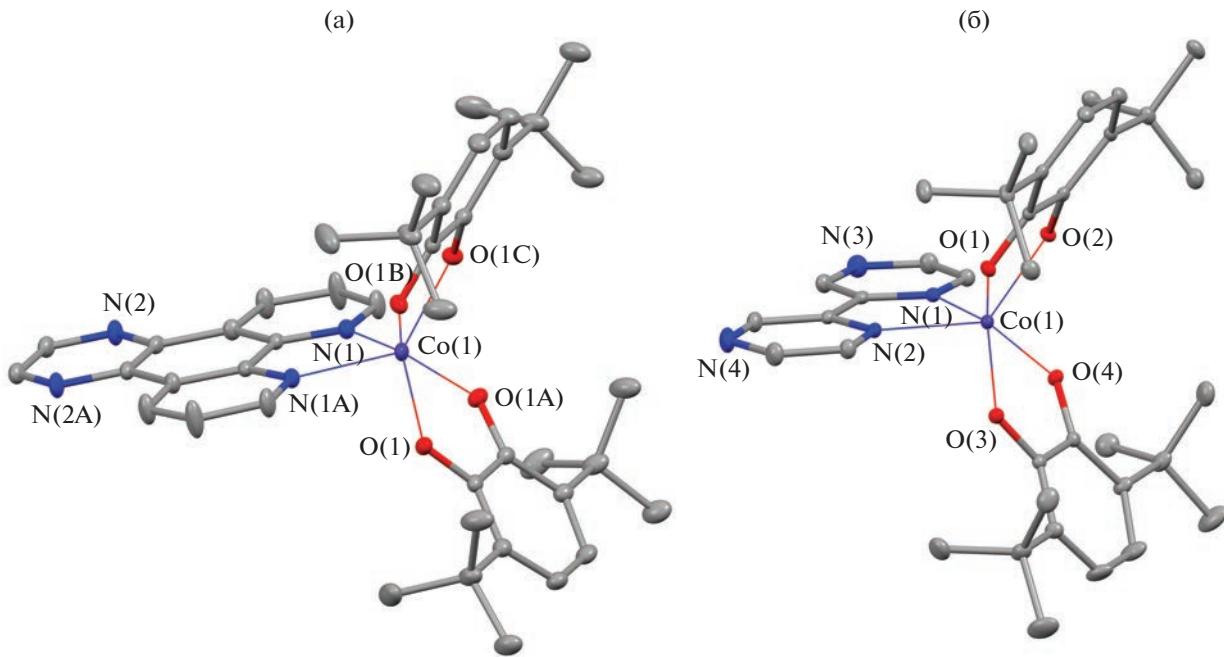


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов I (а) и II (б). Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов в комплексе I: (А) $x, y, -z + 1/2$; (Б) $-x + 1, y, z$; (С) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

и 958 cm^{-1} внеплоскостных деформационных колебаний C–H изолированных ароматических атомов водорода. Для идентификации однозарядного *o*-бензосемихинонового лиганда наиболее

важными являются интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям полуторных связей C–O, которые лежат в области 1450 cm^{-1} ($1456, 1446 \text{ cm}^{-1}$ для I и $1458, 1446 \text{ cm}^{-1}$ для II) [15],

Таблица 2. Избранные длины связей (\AA) и углы (град) в комплексах I и II

Связь	I, \AA	II, \AA
Co(1)–O(1)	2.056(2)	2.0414(16)
Co(1)–O(2)		2.0408(16)
Co(1)–O(3)		2.0325(16)
Co(1)–O(4)		2.0360(16)
Co(1)–N(1)	2.150(4)	2.1403(19)
Co(1)–N(2)		2.1536(19)
O(1)–C(1)	1.282(4)	1.283(3)
O(2)–C(2)		1.282(3)
C(1)C(1A*)/C(1)C(2)	1.475(7)	1.465(3)
O(3)–C(15)		1.283(3)
O(4)–C(16)		1.278(3)
		1.469(3)
Угол	I, град	II, град
OCo(1)O	77.35(13), 87.00(14), 136.78(13)	78.03(6), 78.35(6), 86.22(6), 89.18(6), 138.84(7), 139.18(7)
OCo(1)N	84.94(10), 132.27(8)	82.54(7)–85.42(7), 129.07(7)–133.83(7)
NCo(1)N	75.0(2)	73.97(7)

* Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов в комплексе I: (А) $x, y, -z + 1/2$; (Б) $-x + 1, y, z$; (С) $-x + 1, y, -z + 1/2$.

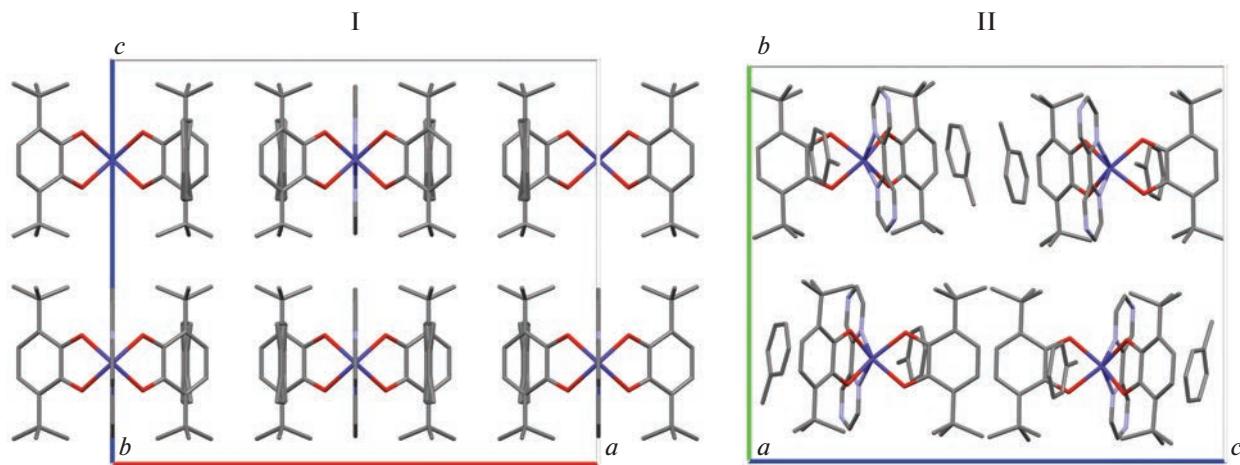


Рис. 2. Вид сбоку на элементарные ячейки комплексов I и II.

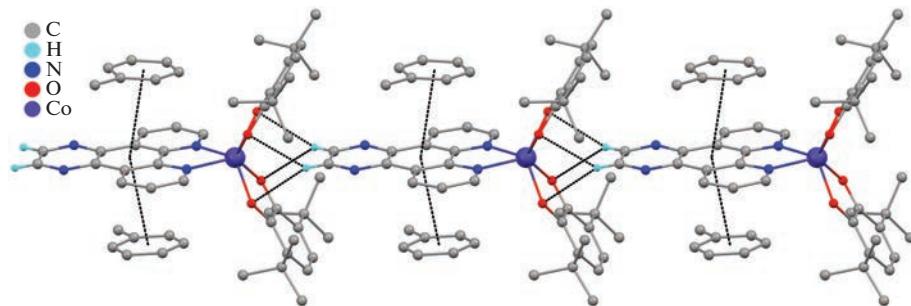


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I.

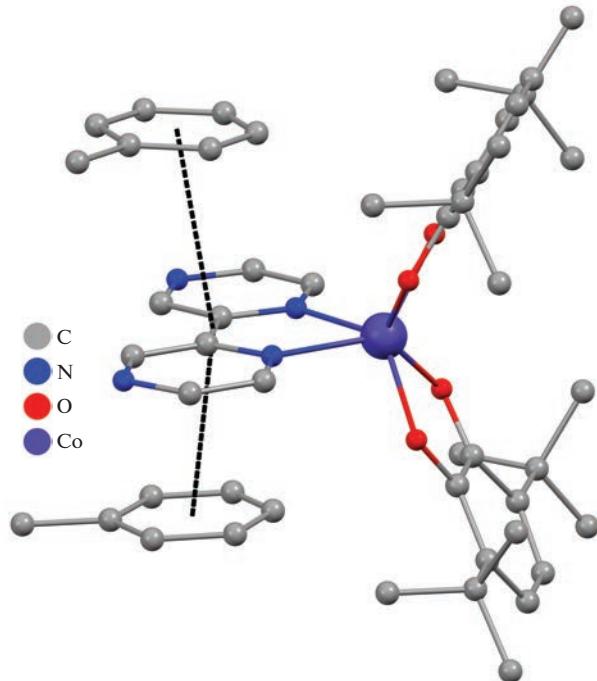


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II.

32]. Ранее было показано, что колебания двойных связей С=О, свойственные нейтральному *o*-бензохинону, наблюдаются в области $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$; а колебания одинарных С–О, принадлежащие соответствующему дианиону катехолата, в области $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$. Некоторые полосы, принадлежащие нейтральным N-донорным лигандам, наблюдаются в спектрах комплексов (рис. 5, 6). Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что комплексы I и II представляют собой соединения кобальта(II) с *o*-бензосемихиноновыми лигандами.

Согласно магнетохимическим измерениям, эффективные магнитные моменты комплексов практически не меняются с температурой и составляют 3.32–3.41 М.Б. для I и 4.37–4.50 М.Б. для II (рис. 7). Лишь в области низких температур около 50 К для I и около 20 К для II наблюдается резкое падение значения магнитного момента, вероятно обусловленное слабыми межмолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями или расщеплением в нулевом поле [33]. Причем, для комплекса I падение $\mu_{\text{эфф}}$ наблюдается при более высоких температурах, что, очевидно, связано с наличием более выраженных межмоле-

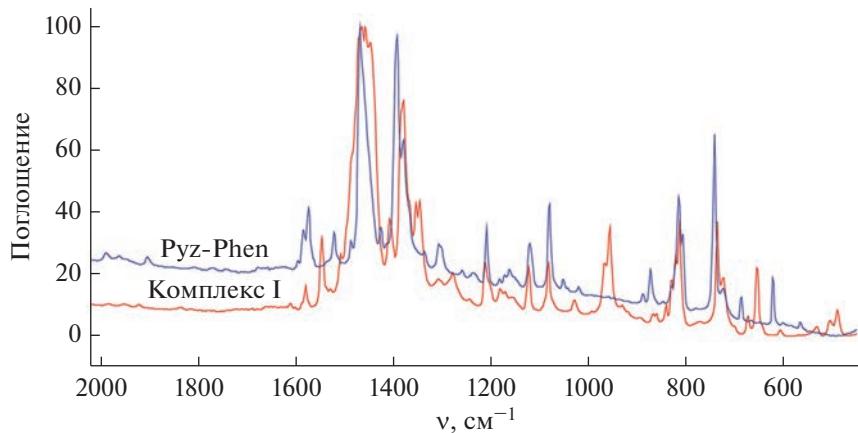


Рис. 5. ИК-спектры пиразино-фенантролина и его комплекса (I) (ваз. масло).

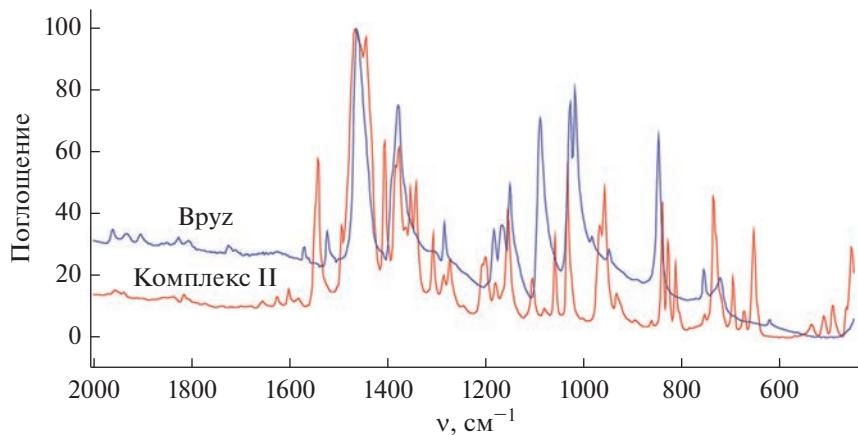


Рис. 6. ИК-спектры бипиразина и его комплекса (II) (ваз. масло).

кулярных контактов (см. выше). Наблюдаемые для комплекса II значения магнитного момента в интервале температур 20–300 К близки к чисто спиновой величине для системы, включающей в себя ион высокоспинового кобальта(II) (d^7 , $S = 3/2$) и два анион-радикальных лиганда ($S = 1/2$) (4.58 М.Б.). В то же время значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплекса I существенно ниже. При этом оно близко к величине для аналогичной системы, содержащей ион низкоспинового двухвалентного кобальта (d^7 , $S = 1/2$) – 3.00 М.Б. В целом низкоспиновое состояние металла нехарактерно для *o*-семихинновых производных кобальта(II). На данный момент описан лишь один подобный пример [34]. Неожиданным является тот факт, что два изо-структурных комплекса характеризуются различной спиновой мультиплетностью центрального атома металла. Это может быть обусловлено различной π -акцепторной способностью пиразино[2,3-f][1,10]фенантролина и бипиразина [35, 36].

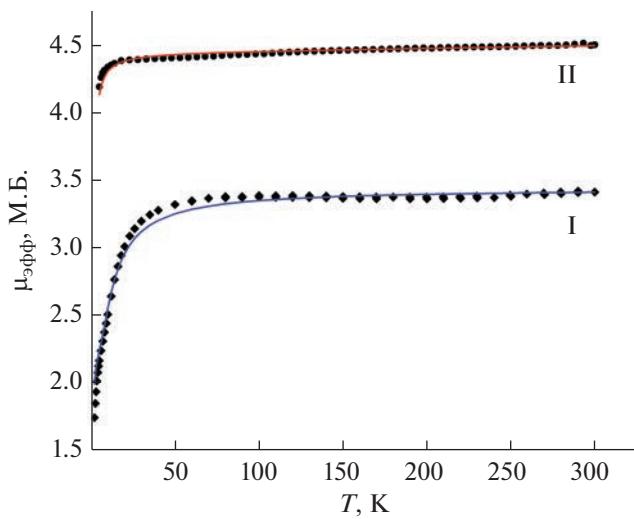


Рис. 7. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплексов I и II.

Расчет энергетических параметров обменных взаимодействий в комплексах I и II был осуществлен с применением модели системы из трех обменно-связанных центров с использованием Гамильтониана:

$$H = -2J_{\text{Co-SQ}}(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J_{\text{SQ-SQ}}S_1S_3 + DS_2^2 + g_2\mu_B S_2 H,$$

где $S_1 = S_3 = 1/2$ – спины *o*-семихиноновых лигандов, S_2 – спин иона двухвалентного кобальта ($S = 1/2$ (I) и $S = 3/2$ (II)), D – параметр аксиального расщепления в нулевом поле, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия ($\zeta J'$) и параметра температурно-независимого парамагнетизма (TIP). Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных $\mu_{\text{эфф}}(T)$ было получено при следующих параметрах: для комплекса I $-J_{\text{Co-SQ}} = -0.2 \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel\text{Co}} = 2.74$, $g_{\perp\text{Co}} = 2.91$, $D = 15.0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} = -9.0 \text{ см}^{-1}$, $\zeta J' = -1.3 \text{ см}^{-1}$, TIP = 0.0001; для комплекса II $-J_{\text{Co-SQ}} = -0.1 \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel\text{Co}} = 1.93$, $g_{\perp\text{Co}} = 2.00$, $D = 1.0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQ-SQ}} = -2.1 \text{ см}^{-1}$, $\zeta J' = -0.1 \text{ см}^{-1}$, TIP = 0.0002. Согласно расчетным данным, оба комплекса характеризуются наличием очень слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между металлом и парамагнитными лигандами ($<-0.5 \text{ см}^{-1}$), что коррелирует с данными для аналогичных производных кобальта [15, 33]. Взаимодействие лиганд–лиганд также носит антиферромагнитный характер и имеет сравнительно малую энергию. Близкие значения обменных энергий в комплексах вполне согласуются с их аналогичным геометрическим строением. Следует отметить, что энергия межмолекулярных обменных взаимодействий в комплексе I выше, чем в соединении II, что коррелирует с рентгеноструктурными данными.

Тригонально-призматическая геометрия координационного узла нехарактерна для комплексов такого состава [37]. Комpleксы с такой геометрией не проявляют редокс-изомерных свойств – это соединения высокоспинового Co(II). В частности, [38] был описан комплекс, содержащий в качестве N-донорного лиганда 5-нитро-1,10-фенантролин. Магнитные и спектральные свойства указанного производного свидетельствуют о том, что оно представляет собой *бис-о*-семихиноновый комплекс двухвалентного высокоспинового кобальта. Эффективный магнитный момент для кристаллического образца этого комплекса равномерно снижается от 4.6 М.Б. при 300 К до ~4.0 М.Б. при 50 К. Кроме того, в [16] описан комплекс с пиридин-замещенным бензоксазолом, в котором ион Co(II) в тригонально-призматическом окружении находится в высокоспиновом состоянии. Магнитные свойства обоих вышеуказанных комплексов в целом аналогичны свойствам комплекса II.

Таким образом, в ходе настоящего исследования синтезированы новые *бис-о*-семихиноновые комплексы кобальта, содержащие в качестве нейтральных лигандов пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин и бипиразин. Рентгеноструктурное исследование молекулярной структуры показало, что комплексы имеют тригонально-призматическую геометрию координационной сферы. Согласно магнетохимическим данным, комплекс с пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролином является производным низкоспинового двухвалентного кобальта, в то время как его бипиразиновый структурный аналог представляет собой соединение высокоспинового кобальта(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИМХ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования Аналитический центр ИМХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pierpont C.G. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 99.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00309-5)
2. Tezgerevska T., Alley K.G., Boskovic C. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.014>
3. Золотухин А.А., Бубнов М.П., Черкасов В.К. и др. // Коорд. химия. 2018. 44. № 2. С. 123 (Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Cherkasov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 272).
<https://doi.org/10.7868/S0132344X18020056>
4. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4951.
<https://doi.org/10.1021/ja00535a021>
5. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П. и др. // Докл. РН. 1993. Т. 328. № 3. С. 332 (Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Bubnov M.P. et al. // Dokl. Akad. Nauk. 1993. V. 328. P. 332).
[https://doi.org/S0020-1693\(22\)00023-8/h0080](https://doi.org/S0020-1693(22)00023-8/h0080)
6. Roux C., Adams D.M., Itie J.P. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 2846.
<https://doi.org/10.1021/ic951080o>
7. Markeytsev I.N., Monakhov M.P., Platonov V.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e407.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.10.134>

8. Yokoyama T., Okamoto K., Nagai K. et al. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 345. P. 272.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00888-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00888-0)
9. Francisco T.M., Gee W.J., Shepherd H.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 19. P. 4774.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01794>
10. Lukyanov A. Yu. Bubnov M.P., Skorodumova N.A. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 48. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.06.011>
11. Jung O.-S., Jo D.H., Lee Y.-A. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 19.
<https://doi.org/10.1021/ic961214d>
12. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Arapova A.V. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 14751.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02597>
13. Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8221.
<https://doi.org/10.1021/ja00071a035>
14. Арапова А.В., Бубнов М.П., Абакумов Г.А. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1417.
15. Jung O.-S., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2227.
<https://doi.org/10.1021/ic00088a027>
16. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I., Bogomyakov A.S. et al. // Polyhedron. 2013. V. 49. P. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.016>
17. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 502. 119346.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119346>
18. Gomez-Coca S., Cremades E., Aliaga-Alcalde N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7010.
<https://doi.org/10.1021/ja4015138>
19. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9792.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b05739>
20. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980.
21. Litvinenko A.S., Mikhaleva E.A., Kolotilov S.V., Pavlishchuk V.V. // Theor. Exp. Chem. 2011. V. 46. P. 422.
<https://doi.org/10.1007/s11237-011-9174-1>
22. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis Pro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
23. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2014.
24. Kraus L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. Pierpont C.G., Buchanan R.M. // Coord. Chem. Rev. 1981. V. 38. P. 45.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80499-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80499-3)
28. Brown S.N. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1251.
<https://doi.org/10.1021/ic202764j>
29. Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 880.
<https://doi.org/10.1002/anie.199308801>
30. Wang J.-H., Dai J.-W., Li Z.-Y. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 8471.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00767F>
31. Janiak C. // Dalton Trans. 2000. P. 3885.
<https://doi.org/10.1039/b003010o>
32. Guda A.A., Chegerek M., Starikov A.G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2021. V. 33. 215405.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abe650>
33. Protasenko N.A., Poddel'sky A.I. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. P. 338.
<https://doi.org/10.1007/s11237-020-09663-1>
34. Graf M., Wolmershauser G., Kelm H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 950.
<https://doi.org/10.1002/anie.200903789>
35. Фарус О.А., Балашев К.П., Иванов М.А. и др. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. С. 328.
36. Kawanishi Y., Kitamura N., Tazuke S. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2968.
<https://doi.org/10.1021/ic00314a019>
37. Hendrickson D.N., Pierpont C.G. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/b95413>
38. Jung O.-S., Pierpont C.G. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1127.
<https://doi.org/10.1021/ja00082a043>