

УДК 541.49

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ(II)

© 2023 г. И. А. Якушев<sup>1</sup>, \*, \*\*, М. Ю. Нестеренко<sup>1, 2</sup>, П. В. Дороватовский<sup>3</sup>, А. Б. Корнев<sup>4</sup>,  
А. Д. Максимова<sup>1, 2</sup>, А. С. Попова<sup>1, 5</sup>, Н. В. Черкашина<sup>1</sup>, А. В. Чураков<sup>1</sup>, М. Н. Варгафтик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>5</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

\*e-mail: ilya.yakushev@jgic.ras.ru

\*\*e-mail: cs68@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован ряд моно- и биметаллических катионно-анионных комплексов на основе катиона  $[PtPy_4]^{2+}$  с различными однозарядными анионами карбоновых кислот  $RCOO^-$ , разработан синтетический подход к получению растворимых в полярных растворителях комплексов тетрапиридинплатины  $[PtPy_4]^{2+}$  из доступных реагентов. Установлено, что взаимодействие дихлорида тетрапиридинплатины  $[PtPy_4](Cl)_2$  с ацетатом или трифторацетатом серебра с высоким выходом приводит к получению соединений  $[PtPy_4](OOCMe)_2 \cdot 6H_2O$  (I) и  $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 2H_2O$  (II) в виде кристаллогидратов (CCDC № 2161100 и 2161101 соответственно), а другие карбоксилаты могут быть получены при обработке соединения I избытком более сильной кислоты, например трифторуксусной, с образованием соответствующего комплексного трифторацетата  $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 4CF_3COOH$  (IIa) (CCDC № 2161102). Другой метод заключается в вытеснении уксусной кислоты избытком менее летучей кислоты, например пивалиновой, при этом при кристаллизации из ее расплава образуется  $[PtPy_4](Piv)_2 \cdot 5HPiv$  (III), а в среде циклогексана – сольватоморф  $[PtPy_4](Piv)_2 \cdot 4HPiv \cdot 3C_6H_{12}$  (IIIa) (CCDC № 2161103 и 2161104 соответственно). Также показано образование гетероанионного гетерометаллического комплекса  $[PtPy_4](OOCFc)(OOCMe)$  (IV) (CCDC № 2161105) при взаимодействии I с ферроценкарбоновой кислотой в мягких условиях.

**Ключевые слова:** платина, катионно-анионные комплексы, кристаллогидраты, синтез, рентгено-структурный анализ, кристаллохимия

**DOI:** 10.31857/S0132344X22700050, **EDN:** ESONZF

Исследование и модификация координационных соединений платины и металлов платиновой группы в целом, их химических и физико-химических свойств, представляет собой интерес ввиду потенциальной ценности полученных соединений для использования в качестве предшественников нанесенных катализаторов крекинга и риформинга нефтяных фракций [1], для тонкого химического синтеза [2, 3], ввиду биотерапевтических свойств [4–7], в реакционной масс-спектрометрии в качестве источников металлосодержащих ионов [8, 9].

При этом во многих случаях важно, чтобы полученные соединения не содержали в своем составе галогенидов, прочно связанных с металло-

центром, что ведет к широкому использованию ацетилацетонатов [10] или карбоксилатных соединений соответствующих металлов для синтетических и каталитических применений [11]. Однако, в отличие от удобного и доступного для синтеза ацетата палладия  $[Pd_3(OOCMe)_6]$  [12, 13], кристаллическая форма ацетата платины(II) [14–16] представляет собой малорастворимое, труднодоступное и химически малоактивное соединение, что ограничивает его применение для синтетических целей, а другое возможное исходное соединение – ацетатная платиновая соль (АПС) [17] – эффективно в случае синтеза гетерометаллических комплексов платины [18–20] и ряда катионно-анионных и моноядерных комплексов с хелатирующими лигандами, например с 1,10-фе-

нантролином [21], но его синтез также сопряжен с определенными трудностями.

Возможным подходом, позволяющим получать устойчивые, не содержащие в своем составе анионов хлора, карбоксилатные комплексы платины(II) из доступного тетрахлороплатинита калия  $K_2[PtCl_4]$ , хорошо растворимые в полярных растворителях, например воде или спиртах, может быть введение химически устойчивых ароматических N-донорных лигандов (например, пиридин (Py)) в координационную сферу платины с вытеснением прочно связанного хлорид-аниона во внешнюю сферу комплекса с его последующим связыванием солями серебра. Использованию этого подхода и исследованию свойств полученных карбоксилатов катиона  $[PtPy_4]^{2+}$ , в том числе гетерометаллических, посвящена настоящая работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в настоящей работе растворители (пиридин, *n*-гексан, циклогексан, диэтиловый эфир) очищали по стандартным методикам [22]. Соединения  $K_2[PtCl_4]$  (РЕАХИМ, Россия), ацетат серебра ( $MeCOOAg$  99%, Sigma-Aldrich) и трифторацетат серебра ( $CF_3COOAg$  98%, Sigma-Aldrich), пивалиновую кислоту ( $Me_3CCOOH$  99%, Sigma-Aldrich), трифторуксусную кислоту ( $CF_3COOH$  99%, Sigma-Aldrich), ферроценкарбоновую кислоту ( $FcCOOH$ , 97%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Катионно-ионный комплекс  $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$  получали по известной методике [23] и использовали для синтеза комплексов в качестве исходного соединения.

Элементный анализ выполняли на автоматизированном С,Н,N-анализаторе EuroVector EA3000 (Italy, 2008). Инфракрасные спектры получали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Alpha FTIR методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$ .

**Синтез  $[PtPy_4](OOCMe)_2 \cdot 6H_2O$  (I).** В химический стакан объемом 250 мл помещали 700 мг (1.2 ммоль)  $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$  и растворяли в 40 мл воды. Навеску 400 мг (2.4 ммоль) ацетата серебра помещали в химический стакан объемом 250 мл и растворяли в 60 мл воды при нагревании до  $25^\circ\text{C}$ . Полученный раствор ацетата серебра отфильтровывали на складчатом фильтре, после чего смешивали оба раствора. Выпавший мелкокристаллический осадок хлорида серебра отфильтровывали (фильтр Шотта). Фильтрат упаривали при пониженном давлении до объема 2 мл и оставляли на

кристаллизацию. Выход прозрачных кристаллов I 720 мг (82%).

Найдено, %: C 39.36; H 4.71; N 7.45.  
Для  $C_{24}H_{38}N_4O_{10}Pt$   
вычислено, %: C 39.08; H 5.19; N 7.60.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2920 с, 2852 ср, 1610 сл, 1560 ср, 1455 ср, 1376 ср, 1329 сл, 1244 сл, 1214 сл, 1156 сл, 1077 ср, 1050 сл, 1016 сл, 949 сл, 919 сл, 768 ср, 696 ср, 617 ср, 471 ср.

**Синтез  $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 2H_2O$  (II).** В химический стакан объемом 25 мл помещали 70 мг (0.120 ммоль)  $[PtPy_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$  и растворяли в 4 мл воды. Навеску 40 мг (0.240 ммоль) трифторацетата серебра помещали в химический стакан объемом 25 мл и растворяли в 6 мл воды при нагревании до  $25^\circ\text{C}$ . Полученный раствор трифторацетата серебра отфильтровывали от примесей на складчатом фильтре, после чего смешивали оба раствора. Выпавший осадок хлорида серебра  $AgCl$  отделяли фильтрованием и водный раствор комплекса упаривали при пониженном давлении до образования кристаллической массы. Выход продукта 92 мг (98%).

Найдено, %: C 37.07; H 3.42; N 6.89.  
Для  $C_{24}H_{24}N_4O_6F_6Pt$   
вычислено, %: C 37.26; H 3.13; N 7.24.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3176 сл.ш, 3364 сл.ш, 3103 сл, 3079 сл, 3032 сл, 1679 с, 1608 ср, 1482 сл, 1455 ср, 1417 сл, 1375 сл, 1172 с, 1150 с.

**Синтез  $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \cdot 4(OOCF_3)$  (IIIa).** Навеску I массой 74 мг (0.1 ммоль) помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл и растворяли в 1 мл воды. К полученному раствору приливали 3 мл 50%-ного раствора трифторуксусной кислоты в воде и нагревали на паровой бане в течение часа с обратным холодильником, затем упаривали досуха и добавляли 3 мл 100%-ной трифторуксусной кислоты с последующим нагреванием. Полученный в результате реакции прозрачный раствор концентрировали до объема 1 мл и оставляли на кристаллизацию. Бесцветные прозрачные кристаллы IIIa отделяли декантацией и промывали холодным диэтиловым эфиром. Выход IIIa 103 мг (86%).

Найдено, %: C 32.31; H 2.10; N 4.57.  
Для  $C_{32}H_{24}N_4O_{12}F_{18}Pt$   
вычислено, %: C 32.20; H 2.03; N 4.69.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1782 ср.уш, 1701 сл, 1613 сл, 1459 ср, 1317 сл, 1195 ср, 1143 с, 1077 ср,

1021 сл, 787 ср, 768 с, 693 с, 608 сл, 591 сл, 516 сл, 475 сл.

**Синтез [PtPy<sub>4</sub>](OOCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5HPiv (III).** Навеску комплекса I массой 200 мг (0.27 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и добавляли 4 г (39.16 ммоль) пивалиновой кислоты. Реакционную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч с обратным холодильником при 90°C на масляной бане. При медленном охлаждении расплава пивалиновой кислоты образовался кристаллический осадок, который отмывали от избытка пивалиновой кислоты, последовательно промывая его *n*-гексаном и холодным диэтиловым эфиром. Выход продукта 295 мг (89%).

Найдено, %: C 53.81; H 7.55; N 4.36.

Для C<sub>55</sub>H<sub>88</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>Pt

вычислено, %: C 53.95; H 7.24; N 4.56.

ИК-спектр (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 3101 сл, 3034 сл, 2958 сл, 2930 сл, 2869 сл, 1733 сл, 1701 ср, 1665 сл, 1611 ср, 1562 ср, 1479 ср, 1458 сл, 1391 сл, 1279 сл, 1184 ср, 1149 ср, 1078 ср, 1018 ср, 934 ср, 885 ср, 862 ср, 774 ср, 700 с, 603 ср, 529 ср, 521 ср, 403 ср.

**Синтез [PtPy<sub>4</sub>](OOCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4HPiv · 3C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (IIIa).** Навеску комплекса I массой 150 мг (0.2 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и добавляли раствор 102 мг (1 ммоль) пивалиновой кислоты в циклогексане (10 мл). Полученный раствор кипятили с обратным холодильником на масляной бане в течение часа, затем упаривали на роторном испарителе до получения маслообразной жидкости, и оставляли на кристаллизацию. Через 2 сут обнаружены крупные прозрачные кристаллы, которые отделяли декантацией и сушили в токе аргона от избытка растворителя. Выход пластинчатых кристаллов 210 мг (75%).

Найдено, %: C 59.38; H 8.42; N 4.13.

Для C<sub>68</sub>H<sub>114</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Pt

вычислено, %: C 59.87; H 8.03; N 4.01.

ИК-спектр (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 2955 ср, 2925 с, 2851 ср, 1728 ср, 1701 с, 1630 ср, 1562 сл, 1479 с, 1455 с, 1409 сл, 1391 сл, 1361 ср, 1279 ср, 1185 с, 1151 с, 1076 с, 936 сл, 862 с, 797 с, 773 с, 754 с, 700 с, 662 сл, 604 ср, 584 сл, 523 с, 475 сл, 449 сл, 405 ср.

**Синтез [PtPy<sub>4</sub>](OOCFe)(OOCMe) · 6H<sub>2</sub>O (IV).** В химический стакан объемом 50 мл поместили 40 мг (0.173 ммоль) ферроценкарбоновой кислоты FcCOOH и растворяли в 13 мл метилового спирта. Полученный раствор отфильтровали от нерастворимых примесей на складчатом фильтре, и добавляли к раствору 54 мг (0.073 ммоль) I в 20 мл метилового спирта. Полученные растворы смешивали и отфильтровывали на складчатом филь-

тре от возможных механических примесей. Выделенные при медленном высыхании раствора желтые кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией, промывали *n*-гексаном и сушили на воздухе. Получено 24 мг продукта (выход 34%).

Найдено, %: C 43.71; H 4.69; N 5.87.

Для C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Pt

вычислено, %: C 43.67; H 4.89; N 6.17.

ИК-спектр (НПВО; ν, см<sup>-1</sup>): 3375 сл.ш., 3097 сл, 1649 ср, 1608 ср, 1555 ср, 1455 ср, 1384 ср, 1343 ср, 1321 ср, 1279 ср, 1217 ср, 1156 ср, 1106 ср, 1077 ср, 1052 ср, 1025 ср, 933 ср, 914 ср, 821 ср, 769 ср, 739 ср, 696 ср, 597 ср, 562 с.

**РСА.** Данные рентгеновской дифракции для комплекса I получены на рентгеновском пучке станции "Белок" Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" (Москва, Российская Федерация) в режиме φ-сканирования с использованием CCD детектора Rayonix SX165 при 100 К (λ = 0.74500 Å) [24]. Определение и уточнение параметров элементарной ячейки, интегрирование отражений, а также поправка на поглощение интенсивности рефлексов произведены с использованием программного пакета XDS [25].

Данные рентгеновской дифракции для комплексов II–IV получены на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования в Центре коллективного пользования ИОХ РАН при температуре 100 К (150 К для кристаллов соединения IIa) с длиной волны рентгеновского излучения λ = 0.71073 Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec IμS 3.0. В случае комплекса III эксперимент проведен при λ = 1.54178 Å. Первичное индицирование, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование отражений произведены с использованием пакета программ Bruker APEX3 [26]. Поправка на поглощение интенсивности отражений произведена по программе SADABS [26].

Структуры I–IV расшифрованы прямыми методами [27] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F<sup>2</sup> для всех неводородных атомов [28] за исключением атомов фтора в меньшей компоненте разупорядоченности CF<sub>3</sub>-группы молекулы трифторуксусной кислоты в IIa и частично заселенной позиции молекулы сокристаллизационной пивалиновой кислоты в III. Разупорядоченные позиции атомов трифторацетатных групп в II уточнены с использованием ограничений на геометрические параметры модели (инструкция SADI), а сильно разупорядоченные *трет*-бутильные группы пивалат-анионов и нейтральной пивалиновой кислоты в III уточнены с использованием ограничений

на геометрические параметры (SADI, DFIX, FLAT) и тепловые смещения атомов (SIMU, RIGU).

Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$  для атомов водорода метильных групп и  $1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$  для атомов водорода пиридина и циклогексана. Положения атомов водорода воды, пивалиновой кислоты, трифторуксусной кислоты, участвующих в образовании водородных связей, выявлены из карты электронной плотности и уточнены в изотропном приближении без использования геометрических ограничений в случае II и IIIa и с их применением в случае I, III, IIIa, IV (инструкции DFIX или SADI).

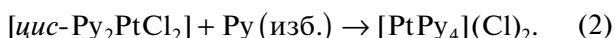
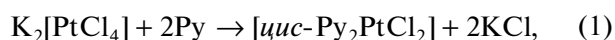
Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [28] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [29].

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 2161100–2161105 для соединений I–IV соответственно) и доступны по адресу: [ccdc.cam.ac.uk/structures](http://ccdc.cam.ac.uk/structures) (deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

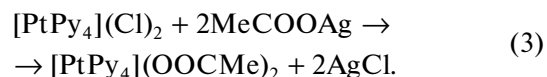
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распространенный способ получения молекулярных [23], катионно-ионных [30], моно- и биметаллических комплексов платины [31] заключается в использовании  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в качестве источника платины на начальных этапах синтеза. Вместе с тем обычным продуктом этих реакций являются хлоросодержащие комплексы общего строения  $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{PtL}_4](\text{Cl})_2$ , или  $[\text{Pt}(\text{LH})_2\text{L}_2]$  (в случае возможного депротонирования азотосодержащего лиганда LH), и такие соединения могут служить удобными “строительными блоками” для получения гетерометаллических комплексов [32]. При этом подходы к получению ацетатных и карбоксилатных систем в целом, а также их химические свойства менее исследованы [33], хотя показано, что некоторые карбоксилаты благородных металлов способны переноситься в газовую фазу [34], а комплексы платины с пиридином обладают высокой летучестью [9], причем важную роль в образовании металлосодержащих ионов имеет химическая природа и состав аниона.

Известно, что  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  легко вступает в реакции комплексообразования с N-донорными лигандами [23], что позволяет на первом этапе отделить платину от калия с получением комплексов платины *цис*-строения, а на втором – выделить катионно-анионный комплекс:



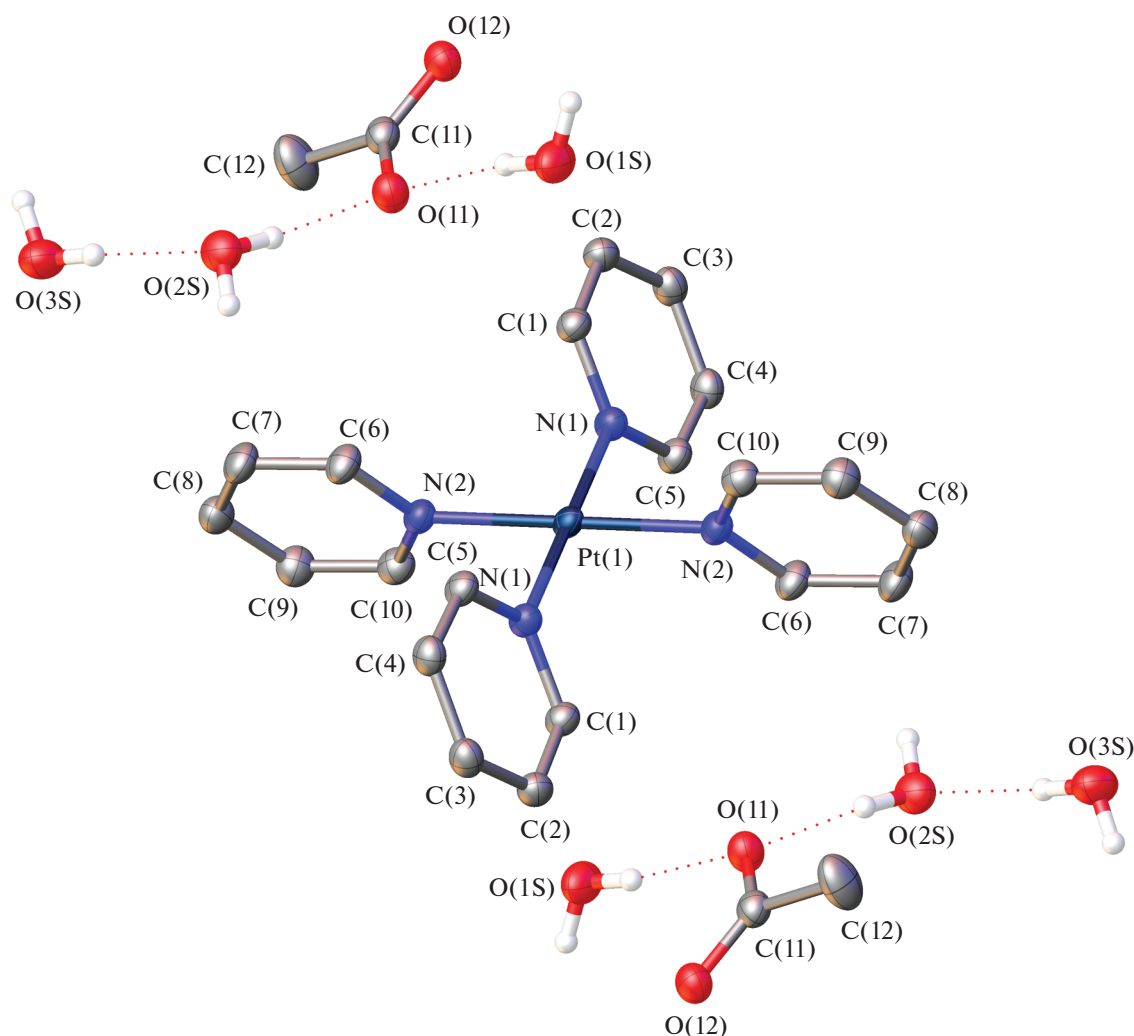
Соединение  $[\text{PtPy}_4](\text{Cl})_2$  является удобным исходным реагентом для проведения реакций ионного обмена, замещения хлорид-анионов на другие карбоксилатные – ацетатные или трифторацетатные – при помощи растворимых солей серебра  $\text{MeCOOAg}$  или  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  соответственно:



Комплекс  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2$  (I) ввиду высокой растворимости остается в растворе и может быть выделен при концентрировании в виде кристаллов гексагидрата  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) согласно данным РСА, относящихся к триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$ , причем атом платины Pt(1) находится на центре инверсии.

В целом структура образована дискретными катионами  $[\text{PtPy}_4]^{2+}$  и ацетат-анионами, связанными с молекулами воды посредством водородных связей, не входящих в ближайшее координационное окружение атомов платины – наименьшее расстояние Pt(1)–O(1) до атомов кислорода аниона составляет 4.785(2) Å, что исключает какое-либо прямое взаимодействие между центральным атомом платины катиона и ацетат-анионами. Сам катион обнаруживает ожидаемое плоско-квадратное окружение для атомов платины и соответствующих атомов азота координированного пиридина с межатомным расстоянием Pt(1)–N 2.020(2)–2.025(2) Å, характерным для этого катиона [35]. Угол между основными плоскостями соседних молекул координированного пиридина составляет 83.52(8)°, а межплоскостные углы, образованные четырьмя атомами азота катиона и плоскостями пиридинов N(1)C(1)C(2)C(3)C(4)C(5) и N(2)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10) составляют 66.35(9)° и 72.23(9)° соответственно (подробная информация о межатомных расстояниях и углах в кристаллах I–IV приведена в табл. 1–3). Кристаллизационная вода образует множество водородных связей как между молекулами самой воды, так и между молекулами воды и ацетат-анионами и разделяет слои катионов и анионов в структуре I (рис. 2), при этом наименьшее расстояние между атомами платины соседних катионов составляет 8.6555(10) Å. Параметры водородных связей в структурах I–IV приведены в табл. 4).

По аналогичной методике при помощи реакции обмена с трифторацетатом серебра может быть получен комплекс  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) (рис. 3), для которого ранее показана способность образовывать платинасодержащие катионы в газовой фазе при термолизе в условиях масс-спектрометрического эксперимента [9]. В твердой фазе комплекс выделен в виде дигидрата  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующегося в



**Рис. 1.** Структура и схема нумерации атомов  $[\text{PtPy}_4](\text{OAc})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода метильных групп и пиридина не показаны.

триклинной пространственной группе  $P\bar{1}$  с основными геометрическими параметрами катиона, близкими к ацетатному комплексу I (табл. 1–3).

Наибольшее отличие от структуры I заключается в наличии относительно короткого контакта  $\text{Pt}(1)\text{—O}(1\text{S})$  с межатомным расстоянием  $3.3315(11)$  Å между атомом платины и нейтральной молекулой кристаллизационной воды. Это меньше суммы кристаллографических ван-дер-ваальсовых радиусов  $3.60$  Å платины и кислорода молекулы воды ( $2.05$  и  $1.55$  Å для Pt и O соответственно) [36]. При этом атом кислорода входит в непосредственное координационное окружение платины, аналогично хлорид-анионам, занимающим псевдоаксиальные положения в комплексах платины с замещенными пиридинами [37].

Представленная синтетическая схема реакций (1)–(3) позволяет получать трифторацетат или ацетат с катионом тетрапиридинплати-

ны(II), а другие комплексы могут быть получены исходя из I при помощи реакций вытеснения избытком более сильной трифторуксусной кислоты при нагревании. Одним из ожидаемых продуктов реакции взаимодействия I с сильной кислотой в таких условиях является моноядерный комплекс *транс*- $[\text{Py}_2\text{Pt}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]$ . Однако даже после длительного нагревания из реакционной смеси выделен только один продукт  $[\text{PtPy}_4](\text{OOC}\text{CF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$  (IIa) (рис. 4) в виде крупных бесцветных кристаллов, согласно данным РСА кристаллизующихся в моноклинной пространственной группе  $C2/c$ . Аналогично структуре соединения II наблюдается укороченный контакт между атомом платины и атомом кислорода нейтральной кристаллизационной трифторуксусной кислоты  $\text{Pt}(1)\text{—O}(11)$  с межатомным расстоянием  $3.327(2)$  Å. Также следует отметить, что в структуре найдены исключительно короткие ( $2.451(3)$  Å) водородные

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры комплексов I–IV

Параметр	Значение				
	I	II	III	IIIa	IV
Эмпирическая формула	$C_{24}H_{38}N_4O_{10}Pt$	$C_{24}H_{24}N_4O_6F_6Pt$	$C_{55}H_{88}N_4O_{14}Pt$	$C_{68}H_{114}N_4O_{12}Pt$	$C_{33}H_{44}FeN_4O_{10}Pt$
<i>M</i>	737.67	773.56	1224.38	1374.72	907.66
Цвет, габитус	Бесцветный, призма	Бесцветный, призма	Бесцветный, призма	Бесцветный, призма	Желтый, призма
Размеры кристалла, мм	$0.130 \times 0.090 \times 0.070$	$0.180 \times 0.120 \times 0.080$	$0.11 \times 0.08 \times 0.06$	$0.160 \times 0.120 \times 0.050$	$0.090 \times 0.060 \times 0.030$
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0.74500	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Параметры ячейки:					
<i>a</i> , Å	8.6555(10)	8.8531(10)	10.9121(4)	9.7905(4)	8.9771(3)
<i>b</i> , Å	8.8755(6)	8.9945(10)	30.9854(11)	10.9315(5)	23.0823(7)
<i>c</i> , Å	10.2893(12)	9.3613(10)	9.5472(3)	18.0503(8)	17.3209(5)
$\alpha$ , град	102.117(19)	115.172(3)	90	72.6081(15)	90
$\beta$ , град	109.968(7)	90.525(3)	96.541(2)	74.7082(14)	101.5124(10)
$\gamma$ , град	91.651(4)	92.056(3)	90	82.7696(14)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	722.02(14)	673.96(13)	3207.05(19)	1775.92(14)	3516.89(19)
<i>Z</i>	1	1	2	1	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.697	1.906	1.268	1.285	1.714
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5.519	5.293	4.574	2.034	4.447
<i>F</i> (000)	368	376	1272	724	1816
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ , град	2.640–31.009	2.303–30.757	2.852–66.754	1.955–27.446	2.134–30.569
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-14 \leq l \leq 14$	$-12 \leq h \leq 12$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-13 \leq l \leq 13$	$-12 \leq h \leq 12$ , $-36 \leq k \leq 36$ , $-11 \leq l \leq 11$	$-12 \leq h \leq 12$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-23 \leq l \leq 23$	$-12 \leq h \leq 12$ , $-33 \leq k \leq 32$ , $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений	16918	90781	32911	34342	66794
Независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	3916 (0.0187)	4219 (0.0392)	5654 (0.0447)	8126 (0.0514)	10773 (0.0436)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3916	4219	4796	8081	9172
Отражения/ограничения/параметры	3916/6/198	6464/15/325	5654/224/412	8126/1/439	10773/11/461
GOOF	1.113	1.058	1.319	1.050	1.096
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0195$ $wR_2 = 0.0492$	$R_1 = 0.0098$ $wR_2 = 0.0256$	$R_1 = 0.0552$ $wR_2 = 0.1155$	$R_1 = 0.0308$ $wR_2 = 0.0729$	$R_1 = 0.0312$ $wR_2 = 0.0629$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0195$ $wR_2 = 0.0492$	$R_1 = 0.0098$ $wR_2 = 0.0256$	$R_1 = 0.0670$ $wR_2 = 0.1198$	$R_1 = 0.0313$ $wR_2 = 0.0731$	$R_1 = 0.0403$ $wR_2 = 0.0656$
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å <sup>-3</sup>	-1.104/0.869	-0.793/0.771	-0.544/1.165	-1.203/1.079	-1.489/1.019

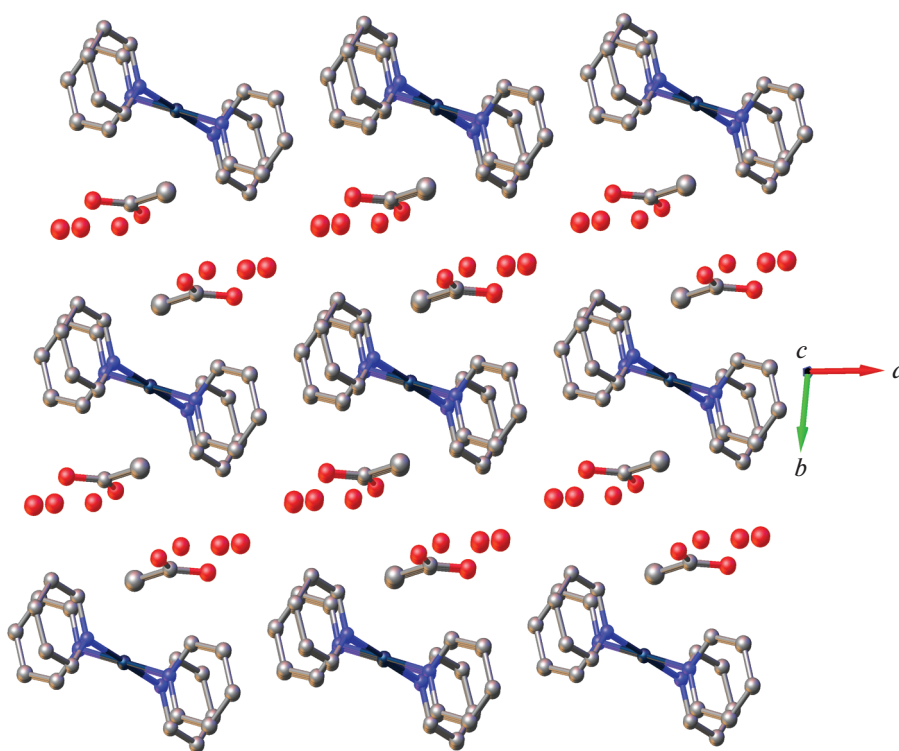
**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния и углы в структурах комплексов I–IV

Расстояния, Å	I	II	IIIa	III	IIIa	Расстояния, Å	IV
Pt(1)–N(1)	2.020(2)	2.0232(9)	2.019(2)	2.010(5)	2.018(2)	Pt(1)–N(4)	2.017(2)
Pt(1)–N(1) <sup>#1</sup>	2.020(2)	2.0232(9)	2.019(2)	2.010(5)	2.018(2)	Pt(1)–N(1)	2.021(2)
Pt(1)–N(2)	2.025(2)	2.0218(9)	2.0181(19)	2.018(4)	2.017(2)	Pt(1)–N(3)	2.022(2)
Pt(1)–N(2) <sup>#1</sup>	2.025(2)	2.0218(9)	2.0182(19)	2.018(4)	2.017(2)	Pt(1)–N(2)	2.023(2)
Углы, град						Углы, град	
N(1)Pt(1)N(1) <sup>#1</sup>	180.0	180.00(5)	180.0	180.00(11)	180.0	N(4)Pt(1)N(1)	90.81(10)
N(1)Pt(1)N(2)	88.48(8)	91.83(4)	88.39(8)	89.70(18)	90.81(9)	N(4)Pt(1)N(3)	89.44(10)
N(1) <sup>#1</sup> Pt(1)N(2)	91.52(8)	88.17(4)	91.61(8)	90.29(18)	89.19(9)	N(1)Pt(1)N(3)	178.81(10)
N(1)Pt(1)N(2) <sup>#1</sup>	91.52(8)	88.17(4)	91.61(8)	90.29(18)	89.19(9)	N(4)Pt(1)N(2)	177.25(10)
N(1) <sup>#1</sup> Pt(1)N(2) <sup>#1</sup>	88.48(8)	91.83(4)	88.39(8)	89.70(18)	90.81(9)	N(1)Pt(1)N(2)	89.56(10)
N(2)Pt(1)N(2) <sup>#1</sup>	180.0	179.999(19)	180.0	180.0	180.0	N(3)Pt(1)N(2)	90.25(10)
Операции симметрии	$-x + 2,$ $-y + 1,$ $-z + 2$	$-x,$ $-y + 1,$ $-z$	$-x + 1,$ $-y + 1,$ $-z + 1$	$-x,$ $-y + 1,$ $-z + 1$	$-x + 1,$ $-y + 1,$ $-z + 1$		

связи O(12)–H(12)...O(22), дополнительно укорачивающиеся, вероятно, за счет электростатического взаимодействия катиона через нейтральную молекулу трифторуксусной кислоты с анионом.

В то же время синтез других карбоксилатов по схеме (1)–(3) также затруднен низкой рас-

творимостью пивалатов и других солей серебра. Тем не менее при обработке комплекса I менее летучей и существенно более слабой, чем уксусная, кислотой – расплавленной пивалиновой – при нагревании с высоким выходом также получен соответствующий комплексный пивалат



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Вид вдоль кристаллографической оси *c*.

Таблица 3. Основные торсионные углы ( $\varphi$ ) в структурах комплексов I–IV

Угол	$\varphi$ , град
I	
Pt(1)N(1)C(11)C(12)	178.18(18)
Pt(1)N(1)C(15)C(14)	–179.69(18)
Pt(1)N(2)C(21)C(22)	177.8(2)
Pt(1)N(2)C(25)C(24)	–179.02(19)
II	
Pt(1)N(1)C(11)C(12)	178.01(8)
Pt(1)N(1)C(15)C(14)	–177.69(9)
Pt(1)N(2)C(21)C(22)	177.53(8)
Pt(1)N(2)C(25)C(24)	–176.81(8)
IIa	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	–177.9(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	177.9(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	–177.1(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	176.6(2)
III	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	177.5(6)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.9(5)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	178.9(5)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–177.8(5)
IIIa	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	176.5(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.0(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	175.7(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–175.9(2)
IV	
Pt(1)N(1)C(1)C(2)	177.9(2)
Pt(1)N(1)C(5)C(4)	–177.7(2)
Pt(1)N(2)C(6)C(7)	179.3(2)
Pt(1)N(2)C(10)C(9)	–179.5(2)
Pt(1)N(3)C(11)C(12)	–179.1(2)
Pt(1)N(3)C(15)C(14)	179.2(2)
Pt(1)N(4)C(16)C(17)	–179.4(2)
Pt(1)N(4)C(20)C(19)	178.7(2)

[PtPy<sub>4</sub>](Piv)<sub>2</sub> · 5HPiv (III) (рис. 5), фактически являющийся сокристаллизатом [PtPy<sub>4</sub>](Piv)<sub>2</sub> с пивалиновой кислотой. Изменение условий реакции, в том числе замена растворителя на инертный по отношению к реагентам циклогексан и уменьшение соотношения исходного комплекса и пивалиновой кислоты до 1 : 5 приводит к изменению состава получаемого конечного комплекса [PtPy<sub>4</sub>](OOC-CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4HPiv · 3C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (IIIa) (рис. 6), а часть нейтральной пивалиновой кислоты замещается молекулами циклогексана. В обоих комплексах

III и IIIa, кристаллизующихся в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$  и  $P\bar{1}$  соответственно, присутствует схожий структурный мотив взаимодействия катионов [PtPy<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, пивалиновой кислоты и ее анионов. Присутствующая в каждой структуре нейтральная кислота входит в сферу координационного взаимодействия атомов платины через карбонильный атом кислорода O(11) на расстоянии Pt(1)–O(11) 3.301(5)–3.322(2) Å, а своей гидроксильной группой O(12)–H(12) образует водородную связь O(12)–H(12)...O(21) с ани-



Таблица 4. Параметры водородных связей в соединениях I–IV

D–H...A	Преобразование симметрии	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H–A	D...A	
I					
O(2S)–H(2SA)...O(1)		0.825(19)	1.90(2)	2.719(3)	174(4)
O(2S)–H(2SB)...O(1S)	$-x + 2, -y + 2, -z + 2$	0.804(19)	1.95(2)	2.746(3)	173(4)
O(3S)–H(3SB)...O(2S)		0.816(19)	1.95(2)	2.766(3)	175(5)
O(3S)–H(3SA)...O(2)	$-x + 2, -y + 2, -z + 1$	0.821(19)	1.920(19)	2.741(3)	178(5)
O(1S)–H(1SA)...O(1)		0.816(19)	1.88(2)	2.692(3)	171(5)
O(1S)–H(1SB)...O(3S)	$x - 1, y, z$	0.816(19)	1.93(2)	2.744(3)	174(5)
II					
O(1S)–H(1SA)...O(12)	$-x, -y, -z$	0.84(2)	1.93(2)	2.7544(14)	164(2)
O(1S)–H(1SB)...O(11)		0.80(2)	2.04(2)	2.7644(15)	150(2)
IIa					
O(12)–H(12)...O(22)		1.08(5)	1.38(5)	2.451(3)	178(5)
O(32)–H(32)...O(21)		0.99(6)	1.65(6)	2.633(3)	170(5)
III					
O(12)–H(12)...O(21)		0.846(14)	1.67(2)	2.501(6)	167(9)
O(32)–H(32)...O(22)		0.85(2)	1.72(3)	2.559(7)	172(12)
O(42)–H(42)...O(31)		0.84	2.21	2.903(15)	139.7
IIIa					
O(12)–H(12)...O(21)		0.99(3)	1.52(4)	2.487(3)	165(5)
O(32)–H(32)...O(22)		0.99(3)	1.61(4)	2.574(3)	165(4)
IV					
O(4S)–H(4SB)...O(2)	$x + 1, y, z$	0.827(19)	1.97(2)	2.788(3)	172(4)
O(4S)–H(4SA)...O(5S)		0.821(19)	1.948(19)	2.767(3)	175(4)
O(5S)–H(5SB)...O(1)		0.807(19)	1.943(19)	2.748(3)	175(4)
O(5S)–H(5SA)...O(1A)		0.838(18)	1.94(2)	2.738(3)	158(4)
O(3S)–H(3SB)...O(2S)	$-x + 1, -y + 1, -z + 1$	0.84	1.98	2.737(5)	149.3
O(3S)–H(3SA)...O(6S)	$x + 1, y, z$	0.84	1.95	2.787(4)	172.0
O(2S)–H(2SB)...O(3S)		0.84	1.91	2.740(5)	170.5
O(2S)–H(2SA)...O(2A)		0.84	1.91	2.730(5)	165.9
O(1S)–H(1SB)...O(2)	$x + 1, y, z$	0.840(19)	1.99(3)	2.772(3)	155(5)
O(1S)–H(1SA)...O(2A)		0.840(19)	1.95(2)	2.754(4)	160(5)
O(6S)–H(6SB)...O(1)		0.84	2.20	2.956(4)	149.8
O(6S)–H(6SA)...O(1A)		0.84	1.87	2.698(5)	168.6

оном. В свою очередь, на каждый анион также посредством водородной связи O(32)–H(32)...O(22) координируется еще одна молекула пивалиновой кислоты, что и обуславливает состав сокристаллизата III и его сольватоморфа IIIa.

Интересно отметить, что попытки введения металлосодержащей карбоновой кислоты, а

именно ферроценкарбоновой, в анионную часть комплекса в мягких условиях (без нагревания раствора) при взаимодействии I с эквимольным количеством FcCOOH приводят к выделению гетероанионного комплекса-кристаллогидрата [PtPy<sub>4</sub>](FcCOO)(OOCMe) · 6H<sub>2</sub>O (рис. 7), являющимся продуктом вытеснения одного ацетат-

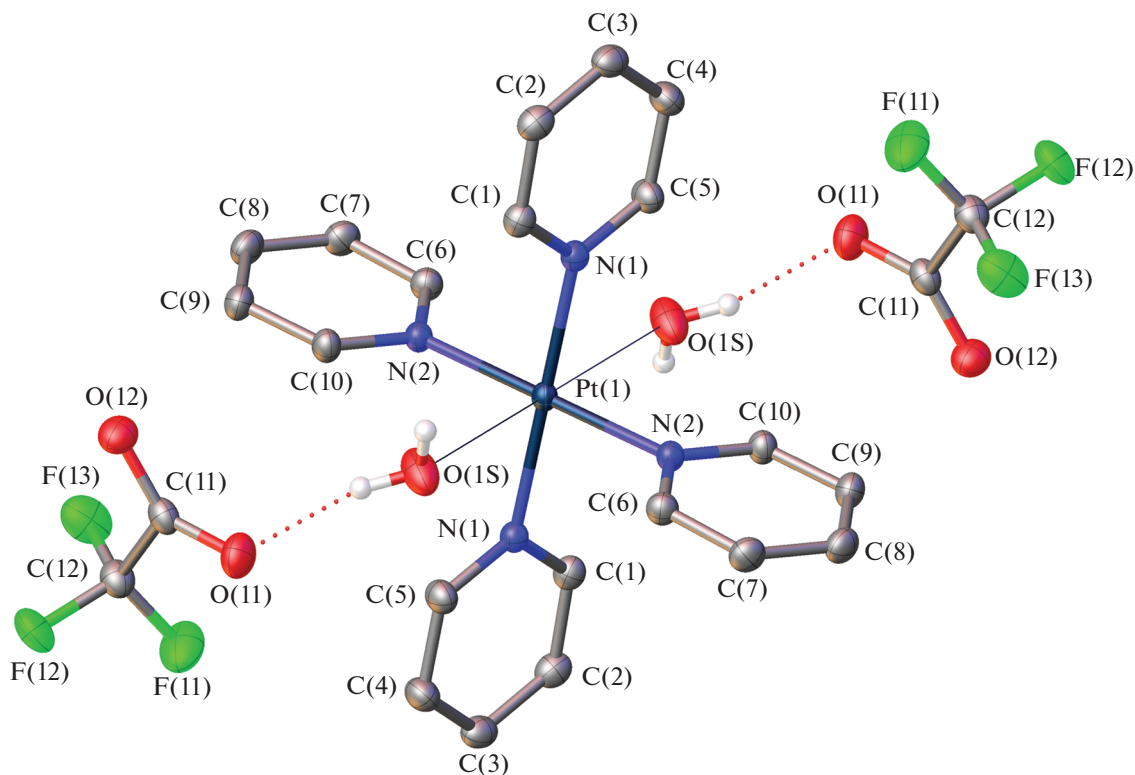


Рис. 3. Структура и схема нумерации атомов  $[\text{PtPy}_4](\text{OOC CF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода пиридина не показаны.

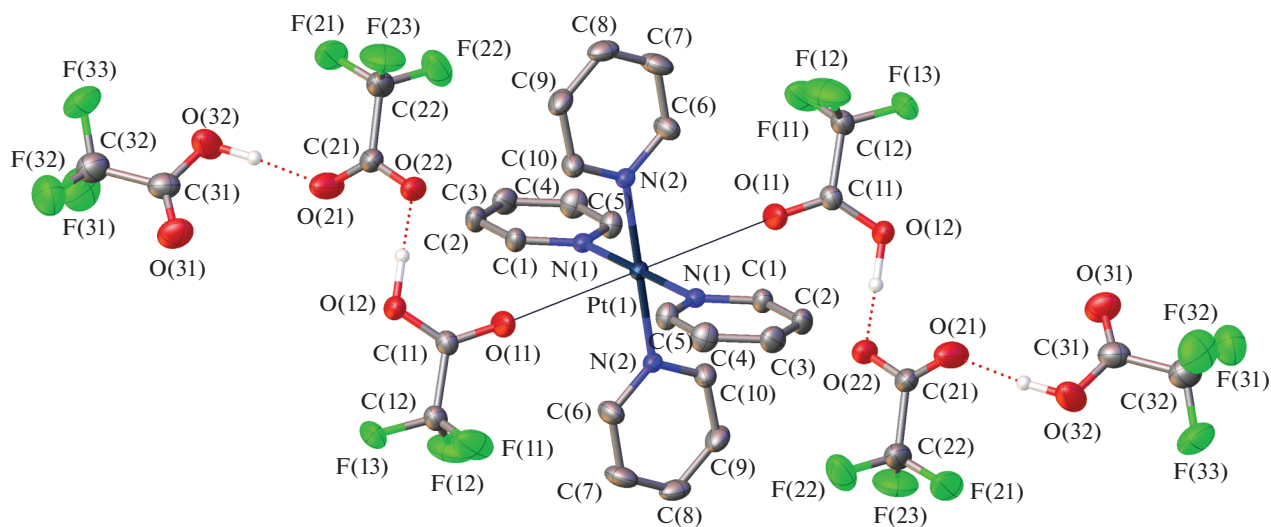
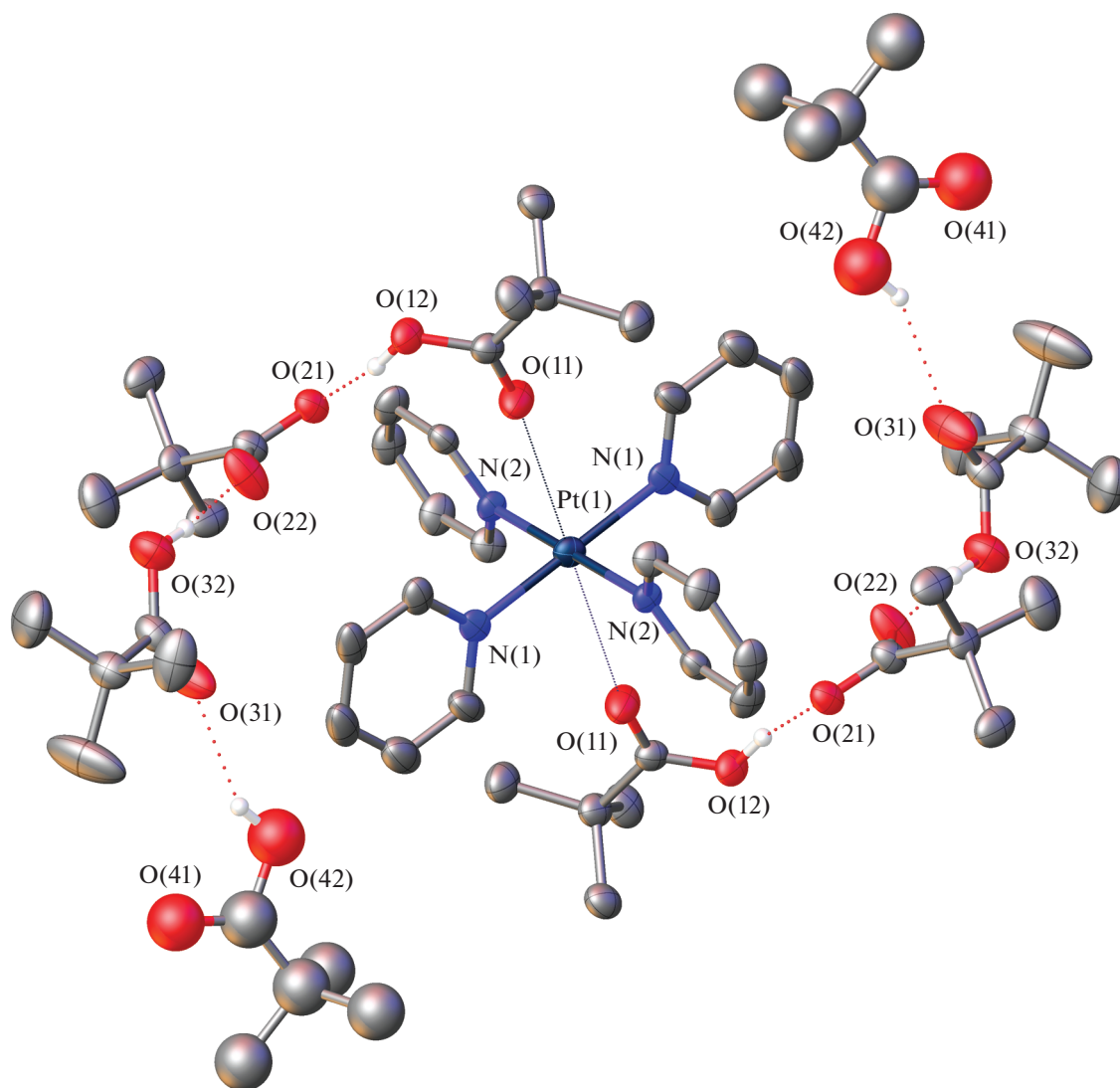


Рис. 4. Структура и схема нумерации атомов  $[\text{PtPy}_4](\text{OOC CF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$  (IIa). Тепловые параметры смещения атомов показаны с вероятностью 50%, атомы водорода пиридина не показаны.

аниона и замены его на ферроцен-карбоксилатный. Это хорошо растворимое гетерометаллическое соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/n$ , а все атомы независимой части элементарной ячейки и ее катионной части  $[\text{PtPy}_4]^{2+}$ , в отличие от всех рассмотренных

выше комплексов, находятся в общем положении. Межатомное расстояние  $\text{Pt}(1)\text{—O}(1\text{S})$  составляет  $3.286(3)$  Å, что несколько меньше, чем в соединениях I—III. В анионной части молекулы ацетат-анион находится ближе к атому платины, чем ферроцен-карбоксилатный, металлоцентр кото-



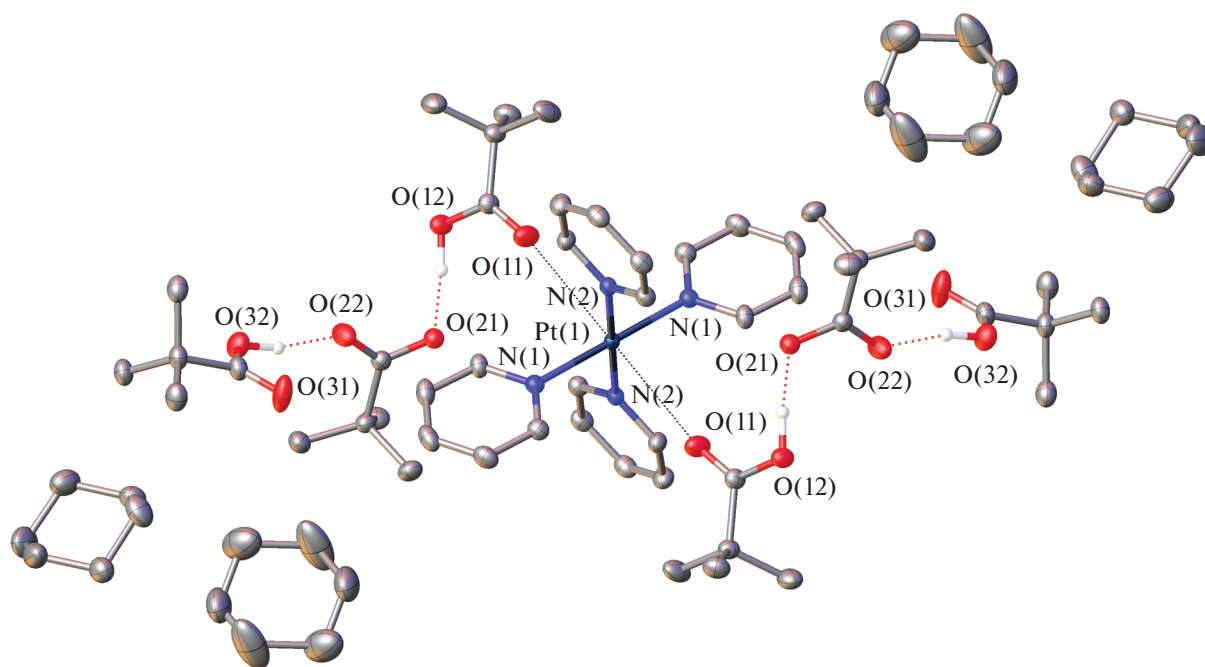
**Рис. 5.** Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов  $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 5\text{HPiv}$  (III). Не показаны атомы водорода метильных групп и пиридина. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%.

рого (Fe(1)), в свою очередь, формирует гетерометаллическую структуру с тремя самыми короткими межзатомными расстояниями Pt(1)–Fe(1) 6.2597(5), 6.5891(5), 7.0083(5) Å.

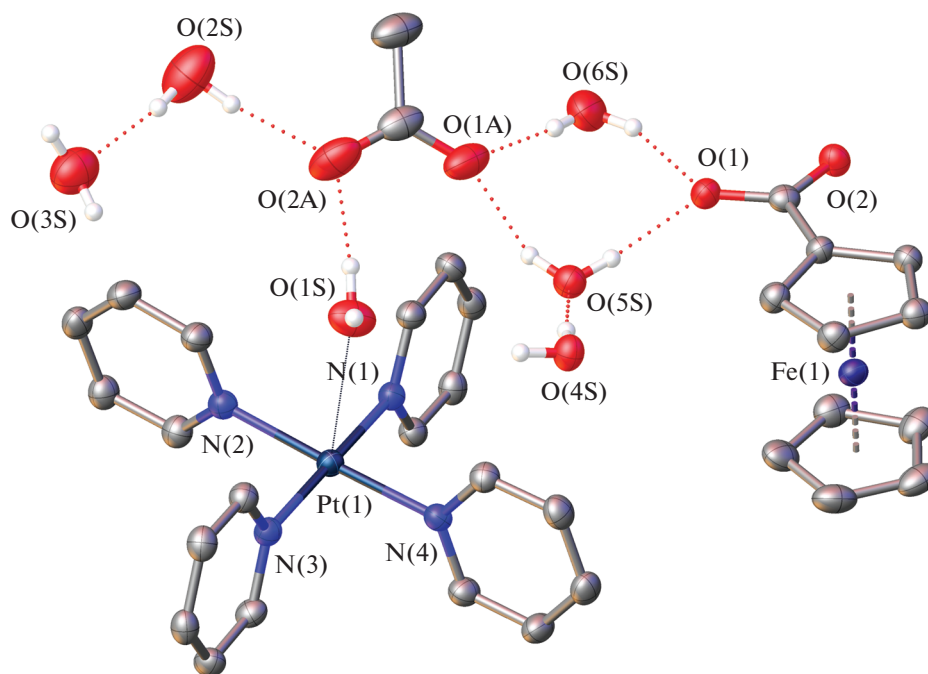
Таким образом, показана возможность синтеза хорошо растворимых комплексных соединений Pt(II) при помощи синтеза соответствующих карбоксилатов и получен ряд новых координационных соединений платины: ацетат  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (I), трифторацетат  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II), пивалат  $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 5\text{HPiv}$  (III) и его сольватоморф  $[\text{PtPy}_4](\text{Piv})_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$  (IIIa), гетероанионный ацетат-ферроценкарбоксилат  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (IV); их структура установлена в кристаллическом состоянии. Показана высокая устойчивость комплексного катиона терапиридинплатины к гидролизу, а также

воздействию сильных органических кислот на примере трифторуксусной кислоты, которые полностью вытесняют уксусную из комплекса I, образуя сольватоморф  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCF}_3)_2 \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$  (IIa). Показано, что в более мягких условиях, без дополнительного нагревания реакция обмена ацетатных лигандов в комплексе I при обработке ферроценкарбоновой кислотой проходит не полностью и ведет к выделению в кристаллическом состоянии гетероанионного биметаллического комплекса  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCFc})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который в дальнейшем можно применять для получения нанесенных гетерометаллических систем.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



**Рис. 6.** Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов  $[\text{PtPy}_4](\text{OOCMe})_2 \cdot 4\text{HPiv} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}$  (IIIa). Не показаны атомы водорода метильных групп, пиридина, циклогексана. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.



**Рис. 7.** Молекулярная структура и схема нумерации гетероатомов  $[\text{PtPy}_4](\text{FcCOO})(\text{OOCMe}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Не показаны атомы водорода метильных групп и пиридина. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206-П).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treese S.A., Pujado P.R., Jones D.S.J. Handbook of Petroleum Processing. Springer, 2015. P. 317.
2. Song J.Y., Jang J.H., Chuang S., Joo J.M. // Bull. Korean Chem. Soc. 2021. V. 42. P. 489.
3. Labinger J.A. // Chem. Rev. 2016. V. 117. № 13. P. 8483.
4. Rosenberg B., Vancamp L., Krigas T. // Nature. 1965. V. 205. № 4972. P. 698.
5. Connors R. Platinum Coordination Complexes in Cancer Chemotherapy. Springer-Verlag, 1974.
6. Lippard S.J. Progress in Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., 1982. V. 29. 401 p.
7. Yaru Li, Ziru Sun, Yujun Cui et al. // Bioorg. Chem. 2021. V. 107. Art. 104636.
8. Vikse K.L., McIndoe J.S. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 4. P. 361.
9. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 468. № 1. P. 72.
10. Radlik, M., Śrębowata, A., Juszczyk, W. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. № 4. P. 843.
11. Vana J., Bartacek J., Hanusek J. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 20. P. 12746.
12. Stephenson T.A., Morehouse S.M., Powell A.R. et al. // J. Chem. Soc. (Resumed). 1965. P. 3632.
13. Skapski A.C., Smart M.L. // J. Chem. Soc. D. 1970. № 11. P. 658.
14. Carrondo M.A.A.F. de C.T., Skapski A.C. // Chem. Commun. 1976. № 11. P. 410.
15. Carrondo M.A.A.F. de C.T., Skapski A.C. // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. P. 1857.
16. Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 489.
17. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8397.
18. Cherkashina N.V., Churakov A.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S107032841904002X>
19. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119631.
20. Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 507. <https://doi.org/10.1134/S003602362004021X>
21. Cherkashina N.V., Nefedov S.E., Uvarova M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 5. P. 446. <https://doi.org/10.1134/S0036023614050076>
22. Perrin D.D., Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon, 1988. 544 p.
23. Kauffman G.B. // Inorg. Synth. 1961. V. 7. P. 249.
24. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
25. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
26. APEX3, SAINT and SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
30. Carroll J., Gagnier J.P., Garner A.W. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 17. P. 4828.
31. Baddour F.G., Fiedler S.R., Shores M.P. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 9. P. 4926.
32. Umakoshi K., Kojima T., Saito K. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 12. P. 5033.
33. Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Y., Aleksandrov G.G. et al. // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. № 2. P. 49.
34. Gérébéleu N.V., Timko G.A., Indrichan K.M., Popovich G.A. // Theor. Exp. Chem. 1986. V. 22. № 3. P. 304.
35. Wei C.H., Hingerty B.E., Busing W.R. // Acta Crystallogr. C. 1989. V. 45. № 17. P. 26.
36. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
37. Lewis N.A., Pakhomova S., Marzilli P.A., Marzilli L.G. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9781.