

УДК 541.49+546.85

БИЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС ОКСОВАНАДИЯ(IV) С МОСТИКОВЫМ ХЛОРАНИЛАТНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. Я. С. Фоменко¹, В. А. Надолинный¹, Н. Н. Ефимов², В. В. Коковкин^{1,3}, А. Л. Гушчин^{1,3} *

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 20.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Биядерный комплекс оксованадия(IV) $[\text{VO}(\text{Dbbpy})\text{Cl}(\text{Ca})\text{Cl}(\text{Dbbpy})\text{VO}]$ (I) синтезирован при взаимодействии $[\text{VO}(\text{Dbbpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ ($\text{Dbbpy} = 4,4'$ -дитретбутил-2,2'-бипиридил) с хлораниловой кислотой H_2Ca в ацетонитриле в присутствии Et_3N с выходом 79%. С помощью циклической вольтамперометрии для твердого образца с использованием пастового электрода показано, что комплекс I восстанавливается при $E_{1/2} = -842$ мВ (отн. Ag/AgCl). Спектры ЭПР и магнетохимические измерения для I подтверждают наличие двух парамагнитных центров V(IV) с полным спином $S = 1$ и антиферромагнитный характер обменного взаимодействия между ними.

Ключевые слова: оксованадий(IV), хлораниловая кислота, магнитная восприимчивость, вольтамперометрия, ЭПР спектроскопия

DOI: 10.1134/S0132344X19110033

Координационные соединения ванадия(IV) с устойчивой группировкой VO^{2+} — обширный класс неорганических соединений, насчитывающий тысячи примеров [1–4]. В настоящее время исследования в этой области сосредоточены в основном вокруг биологической и каталитической активности этих соединений. Эти свойства являются определяющими для соединений ванадия в целом. Каталитические превращения чаще всего затрагивают изменения окислительного состояния ванадия, это связано с разнообразием его доступных степеней окисления. Известно, что ванадийные фрагменты присутствуют в живой природе и входят в состав активных центров некоторых ферментов, в частности галопероксидаз, катализирующих окисление галогенсодержащих соединений перекисью водорода [5–9], и ванадийзависимых нитрогеназ, которые участвуют в процессах фиксации азота [10, 11]. Комплексы оксованадия катализируют реакции окисления [12–19], окислительного галогенирования [20–25] и сульфоксидирования многих органических соединений [2, 3, 26–40]. Некоторые ванадийные комплексы с N- и O-донорными лигандами проявляют инсулиноподобный эффект и противоопухолевую активность и исследуются для возможного применения в медицине [41, 42].

Еще одной привлекательной особенностью комплексов оксованадия(IV) с конфигурацией центрального атома d^1 является их парамагнетизм. Моноядерные ванадийные комплексы обычно ведут себя как идеальные парамагнетики, в которых парамагнитные центры изолированы и не взаимодействуют друг с другом [43, 44]. В би- и полиядерных соединениях возможны внутри- и межмолекулярные обменные взаимодействия антиферромагнитного и ферромагнитного характера либо за счет мостиковых групп, связывающих два парамагнитных ванадийных фрагмента (биядерные комплексы) [45–51], либо за счет взаимодействий $\text{VO}\cdots\text{VO}\cdots$ между ванадийными группами соседних молекул (полимерно-цепочечные соединения) [52–54]. В биядерных соединениях в качестве мостиковых групп, способных передавать магнитные взаимодействия, чаще всего выступают O-донорные лиганды, например гидроксидный, сульфатный и карбоксилатный. В частности, в соединениях с ядром $\{\text{VO}-(\mu\text{-OH})_2\text{-VO}\}^{2+}$ могут реализовываться антиферромагнитные и ферромагнитные обменные взаимодействия в зависимости от геометрии фрагмента $\{\text{VO}-(\mu\text{-OH})_2\text{-VO}\}^{2+}$ [55, 56].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе нового биядерного комплекса ванадия(IV) $[\text{VO}(\text{Dbbpy})\text{Cl}(\mu\text{-Ca})\text{Cl}(\text{Dbbpy})\text{VO}]$ (I, где $\text{Dbbpy} = 4,4'$ -дитретбутил-2,2'-бипиридил), в котором

два ванадийных фрагмента связаны мостиковым хлоранилатным лигандом, а также обсуждаются окислительно-восстановительные и магнитные свойства этого соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали трихлорид ванадия VCl_3 (97%, Merck), хлораниловую кислоту H_2c (98%, Merck) и 4,4'-ди-*трем*-бутил-2,2'-бипиридил $Dbbpy$ (98%, Merck). Растворитель CH_3CN очищали перегонкой над P_2O_5 . Все эксперименты проводили на воздухе.

Синтез I. Растворяли 37 мг (177 μ моль) H_2c в 20 мл CH_3CN . К полученному раствору добавляли 50 μ л Et_3N (354 μ моль), при этом цвет раствора менялся с оранжевого на малиновый. Этот раствор смешивали с раствором, содержащим 150 мг (354 μ моль) комплекса $[VO(Dbbpy)(H_2O)Cl_2]$ в 10 мл CH_3CN . После смешивания окраска раствора менялась на коричневую. Спустя 10 ч перемешивания образовывался слабоокрашенный раствор с осадком коричнево-зеленого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали CH_3CN и Et_2O . Выход 132 мг (79%).

Найдено, %:	C 53.3;	N 5.6;	H 5.6.
Для $C_{42}H_{48}N_4O_6Cl_4V_2$			
вычислено, %:	C 53.3;	N 5.9;	H 5.1.

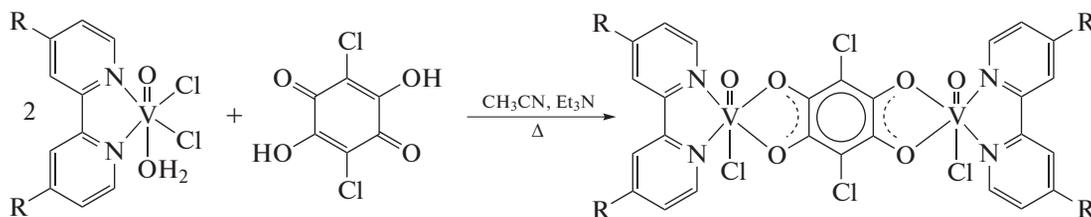
ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3446 сл, 3085 сл, 2903 сл, 2875 сл, 1616 с, 1544 о.с, 1487 сл, 1406 с, 1373 с, 1306 ср, 1288 ср, 1249 ср, 1202 сл, 1119 сл, 1037 ср, 977оч.с., 899 ср, 852 с, 750 сл, 740 сл, 721 сл, 624 сл, 607 ср, 575 сл, 557 сл, 487 ср.

Элементный C, H, N анализ выполняли на анализаторе EuroEA3000 Eurovector. ИК-спектр записывали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 4000–400 cm^{-1} (таблетки с KBr). Спектры ЭПР регистрировали на ЭПР-спектрометре фирмы Varian E-109 в X-диапазоне частот при 77 и 300 К. В

качестве эталона по g -фактору использовали спектр ЭПР ДФПГ (2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил) с $g = 2.0036$. Измерения магнитных свойств проводили с помощью магнетометра Quantum Design PPMS-9, позволяющего измерять статическую магнитную восприимчивость в интервале 1.8–350 К в магнитных полях в диапазоне до ± 9 Тл. Парамагнитные компоненты магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада образца, оцененного по константам Паскаля, а также вклада держателя образца лектрохимические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата P-30J “Элинс” (Россия) при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке, включающей пастовый электрод, электрод сравнения (насыщенный хлоридсеребряный) и вспомогательный платиновый электрод. Для измерений готовили 0.10 М раствор Vc_4NPF_6 в CH_3CN . Раствор перед измерениями продували аргоном. Скорость развертки 100 мВ/с. Для приготовления пастового электрода использовали угольный порошок, соединение ванадия и полиметилсилоксан ПМС-200. Их соотношение в смеси составляет 100 : 14 : 10 (по весу). Компоненты перетирали в агатовой ступке. Торцы угольного электрода заполняли полученной после смешения пастой. Электрод представлял собой тефлоновую трубку, в которую вставлен угольный стержень, плотно подогнанный с боков под размер трубки. Стержень соединен токоотводом из стали, вкрученным на резьбе в верхнюю часть электрода. Пасту на торцы электрода наносили на глубину 0.5–1.0 мм и утрамбовывали на поверхности силикатного стекла [57].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Биядерный комплекс I получен взаимодействием $[VO(Dbbpy)(H_2O)Cl_2]$ (II) с H_2c в ацетонитриле в присутствии Et_3N с выходом 79% (схема 1):



(I)
Схема 1.

Исходный моноядерный комплекс II получен в результате взаимодействия VCl_3 с $Dbbpy$ в ацетонитриле в присутствии кислорода воздуха,

строение которого подтверждено РСА. Такой подход мы успешно использовали для получения серии комплексов оксованадия(IV) с гетероцик-

лическими диимидами [43, 44, 58]. В ИК-спектре I наблюдаются характеристические полосы, обусловленные колебаниями ванадильной группы (977 см^{-1}) и бипиридилных колец ($1618\text{--}1034\text{ см}^{-1}$). Кроме того, обнаружены интенсивные полосы при 1544 и 1373 см^{-1} , характерные для соединений с мостиковым хлоранилат-ионом [45, 59–63].

В литературе описан похожий биядерный комплекс $[\text{VO}(\text{Вру})\text{Cl}(\text{Са})\text{Cl}(\text{Вру})\text{VO}]$ (III), в котором вместо Dbbr содержится 2,2'-бипиридил (Вру). Он образуется при взаимодействии *cis*- $[\text{VO}(\text{Вру})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с тетрахлоорокатехолом H_2TCC в присутствии Bu_4NOH или в реакции *cis*- $[\text{VO}(\text{Вру})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ с $[(\text{Вру})\text{ClVO}(\text{TCSQ})]$ (TCSQ = тетрахлооросемихинон) также в присутствии Bu_4NOH с выходами 39 и 25% соответственно. В этих реакциях происходит замещение Cl^- на OH^- в кольце тетрахлоорокатехола с образованием хлоранилат-иона, связывающего два ванадильных фрагмента $[\text{VO}(\text{Вру})\text{Cl}]^+$ в биядерную структуру [45]. Реализованный в [45] прямой способ (хлораниловую кислоту сразу вводили в реакцию как реагент) приводит к увеличению выхода биядерного комплекса в два раза.

Соединение I имеет низкую растворимость во многих органических растворителях, что затрудняет его характеристику другими методами, в частности методом РСА. На основании данных ИК и спектров ЭПР, элементного анализа и магнетохимических измерений (см. ниже), мы полагаем, что комплекс I имеет такое же строение, как и структурно охарактеризованный комплекс III, в котором два парамагнитных фрагмента связаны между собой хлоранилатным лигандом.

Окислительно-восстановительные свойства твердого образца комплекса I изучали с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием пастового электрода. Кривая ЦВА в области $-1500\text{--}500\text{ мВ}$ приведена на рис. 1. В отрицательной области наблюдается редокс-процесс, для которого потенциалы пиков равны $E_a = -740\text{ мВ}$, $E_c = -920\text{ мВ}$, а потенциал полуволны $E_{1/2} = -830\text{ мВ}$. Разница между анодным и катодным пиками составляет 180 мВ , что значительно превышает значение 59 мВ , характерное для обратимого одноэлектронного процесса. Таким образом, найденный процесс восстановления квазиобратим и, вероятно, относится к паре V(IV)/V(III) . Не исключено участие редокс-активного бипиридилного лиганда в этом процессе, учитывая его неинноцентные свойства [64–68]. Для диалкилдитиокарбаматных ванадильных комплексов $\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{R}_2\text{Dtc})$, имеющих биядерную структуру, также обнаружено квазиобратимое восстановление (V(IV)/V(III)) в области $-0.60\text{--}-0.73\text{ В}$ относительно каломельного электрода [69, 70]. Тетраядерные соединения $([\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Piv})_6(\text{Вру})_2])$ и $[\text{Li}_2(\text{VO})_2(\mu\text{-Tfac})_6(\text{Вру})_2]$ проявляют восстановле-

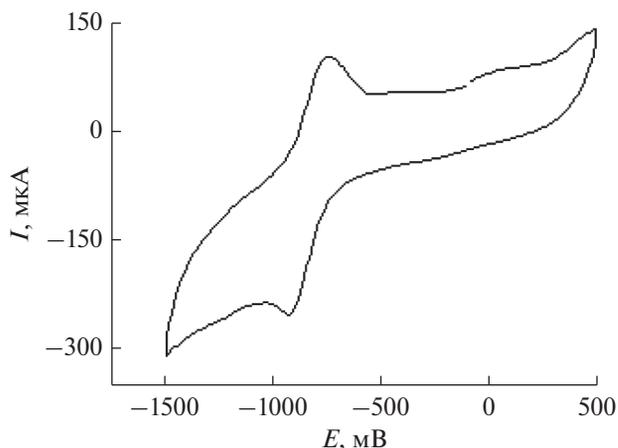


Рис. 1. Цикловольтамперограмма твердого образца I. Фоновый электролит $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6\text{ CH}_3\text{CN}$. Скорость развертки 100 мВ/с .

ние типа V(IV)/V(III) при потенциале около -1 В относительно Ag/AgCl/KCl [47]. В целом металлоцентрированные процессы восстановления характерны для комплексов оксованадия(IV) [1].

Измерения магнитных свойств комплекса I в интервале $2\text{--}300\text{ К}$ показали, что при 300 К значение χT равно $0.72\text{ см}^3\text{ К/моль}$, что незначительно меньше теоретического значения для двух невзаимодействующих магнитных ионов со спином $S = 1/2$ ($0.76\text{ см}^3\text{ К/моль}$). Понижение температуры приводит к монотонному уменьшению χT до минимального значения $0.02\text{ см}^3\text{ К/моль}$ при 2 К (рис. 2). Такое магнитное поведение обусловлено наличием антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными ионами V(IV) ($S = 1/2$) одной молекулы с полным спином основного состояния $S = 1$. Чтобы определить значение параметра обменных взаимодействий (J) между ионами ванадия, полученные данные $\chi T(T)$ аппроксимировали уравнением Блинни–Бауэrsa с использованием программы РН1 [71]. Наилучшее приближение теоретической зависимости к экспериментальным данным (сплошные линии на рис. 2) получили для значений параметров $J = -14(1)\text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(2)$. Найденное магнитное поведение комплекса I согласуется с литературными данными, полученными для III. Значения χT составляют 0.71 и $0.01\text{ см}^3\text{ К/моль}$ при 300 и 5 К , соответственно, параметры $J = -22(1)\text{ см}^{-1}$ и $g = 1.97(2)$ [45]. Отметим, что хлоранилатный мостиковый лиганд эффективен для реализации обменных антиферромагнитных взаимодействий между двумя парамагнитными центрами V(IV) , разнесенных даже на большие расстояния (8.153 \AA). Антиферромагнитный обмен с параметром $J = -14.8(4)\text{ см}^{-1}$ также обнаружен в $[(\text{VO})_2(\mu_2\text{-SO}_4)_2(\text{Dbbr})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ [46].

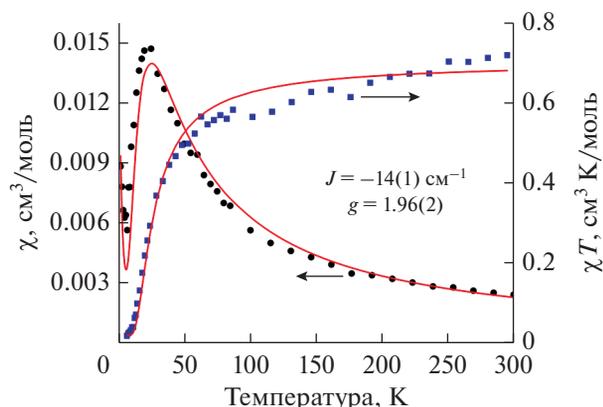


Рис. 2. Температурные зависимости χ (●) и χT (■) комплекса I во внешнем магнитном поле 5 кОе. Линии – теоретические зависимости с параметрами $J = -14(1) \text{ см}^{-1}$ и $g = 1.96(1)$.

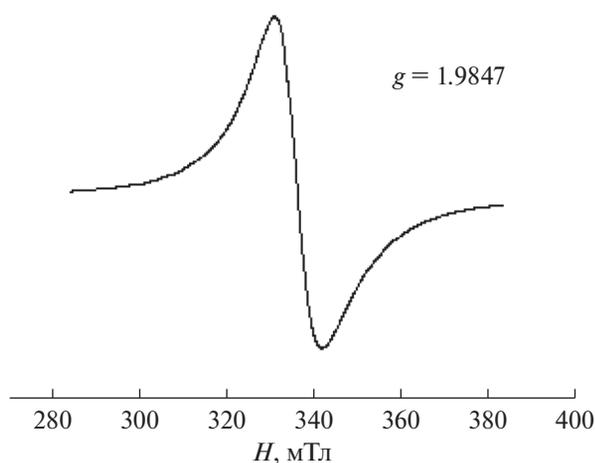


Рис. 3. Спектр ЭПР твердого образца комплекса I при 77 К.

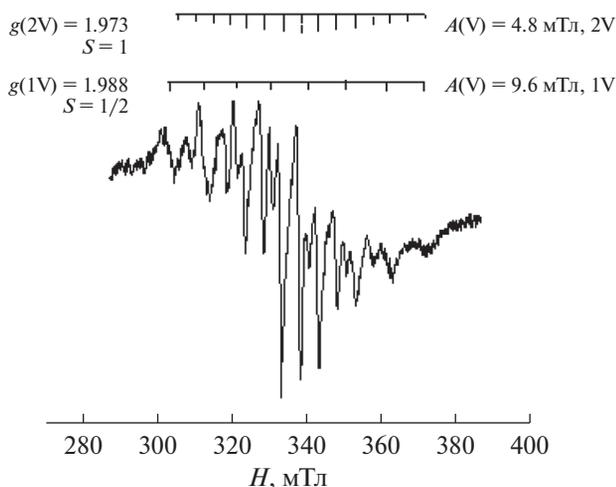


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса I в CH_2Cl_2 при 300 К.

Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса I при 77 К представляет собой одиночную линию с $g = 1.9847$ и $\Delta H = 20.0$ мТл (рис. 3). Спектр типичен для магнитно-концентрированных образцов и может быть обусловлен обменными взаимодействиями между атомами V(IV) как внутри димеров, так и между ними.

Как отмечалась выше, соединение I плохо растворимо в органических растворителях. Длительным перемешиванием комплекса в CH_2Cl_2 удалось получить слабоокрашенный раствор низкой концентрации. Сложный спектр ЭПР этого раствора при комнатной температуре обусловлен наложением спектров соединений с одним и двумя центрами V(IV). В спектре одного из них видна сверхтонкая структура (СТС) от одного V(IV) ($I = 7/2$ для ^{51}V) со спином $S = 1/2$ и константой СТС $A(\text{V}) = 9.6$ мТл. Указанные значения типичны для соединений с одним ванадильным центром [43, 44, 72]. Второй спектр имеет СТС от двух эквивалентных атомов V(IV) с константой СТС в два раза меньше ($A = 4.8$ мТл) (рис. 4). Можно сделать вывод о том, что второй спектр ЭПР обусловлен образованием димера с $S = 1$, т.е. взаимодействием двух неспаренных электронов двух ванадильных фрагментов. Это согласуется с данными магнитных измерений для I. Присутствие в растворе еще одной парамагнитной формы с $S = 1/2$ и СТС, характерной для одного атома V(IV), можно объяснить окислением одного из атомов ванадия в комплексе I в результате его длительного растворения на воздухе и образованием биядерной системы V(IV)–V(V).

Таким образом, получен новый комплекс ванадия(IV), в котором два ванадильных фрагмента $[\text{VO}(\text{Dbpy})\text{Cl}]^+$ связаны мостиковым хлорантратным лигандом в биядерную структуру $[\text{VO}(\text{Dbpy})\text{Cl}(\text{Ca})\text{Cl}(\text{Dbpy})\text{VO}]$ (I). На цикловольтамперограмме соединения I (для твердого образца) зафиксирован квазиобратимый процесс переноса электрона, который, вероятно, относится к паре V(IV)/V(III). Парамагнитная природа соединения I доказана с помощью спектроскопии ЭПР и магнитных измерений. Обнаружен антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами V(IV) димерной молекулы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по синтезу и характеристике соединения I проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-03-00155), изучение магнитных свойств – Российского научного фонда (грант 16-13-10407).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galloni P., Floris B.* // *Coord. Chem.* 2015. V. 301–302. P. 240.
2. *Sutradhar M., Martins L.M.D.R.S., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 301–302. P. 200.
3. *Langeslay R.R., Kaphan D.M., Marshall C.L. et al.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 4. P. 2128.
4. *Nomura K., Zhang S.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 3. P. 2342.
5. *Wischang D., Brücher O., Hartung J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. № 19–20. P. 2204.
6. *Butler A., Carter-Franklin J.N.* // *Nat. Prod. Rep.* 2004. V. 21. № 1. P. 180.
7. *Butler A.* // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 187. № 1. P. 17.
8. *Rehder D., Santoni G., Licini G.M. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2003. V. 237. № 1–2. P. 53.
9. *Rehder D.* *Bioinorganic Vanadium Chemistry.* John Wiley & Sons, 2008. 213 p.
10. *Hales B.J., Case E.E., Morningstar J.E. et al.* // *Biochemistry.* 1986. V. 25. № 23. P. 7251.
11. *Robson R.L., Robson R.L., Eady R.R. et al.* // *Nature.* 1986. V. 322. № 6077. P. 388.
12. *Shul'pin G.B., Mishra G.S., Shul'pina L.S. et al.* // *Catal. Commun.* 2007. V. 8. № 10. P. 1516.
13. *Romakh V.B., Süss-Fink G., Shul'pin G.B.* // *Pet. Chem.* 2008. V. 48. № 6. P. 440.
14. *Shul'pina L.S., Kirillova M.V., Pombeiro A.J.L., Shul'pin G.B.* // *Tetrahedron.* 2009. V. 65. № 12. P. 2424.
15. *Kirillova M.V., Kuznetsov M.L., Romakh V.B. et al.* // *J. Catal.* 2009. V. 267. № 2. P. 140.
16. *Kirillova M.V., Kuznetsov M.L., Kozlov Y.N. et al.* // *ACS Catal.* 2011. V. 1. № 11. P. 1511.
17. *Gusevskaya E.V., Menini L., Parreira L.A. et al.* // *J. Mol. Catal. A.* 2012. V. 363–364. P. 140.
18. *Sutradhar M., Shvydkiy N.V., Guedes da Silva M.F.C. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 33. P. 11791.
19. *Gryca I., Czerwińska K., Machura B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 4. P. 1824.
20. *Brücher O., Hartung J.* // *ACS Catal.* 2011. V. 1. № 11. P. 1448.
21. *Kikushima K., Moriuchi T., Hirao T.* // *Tetrahedron.* 2010. V. 66. № 34. P. 6906.
22. *Maurya M.R., Chaudhary N., Avecilla F.* // *Polyhedron.* 2014. V. 67. P. 436.
23. *Galloni P., Mancini M., Floris B., Conte V.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 33. P. 11963.
24. *Grivani G., Tahmasebi V., Khalaji A.D.* // *Polyhedron.* 2014. V. 68. P. 144.
25. *Zhang R., Liu J., Chen C. et al.* // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013. V. 115. P. 476.
26. *Hall N., Orío M., Jorge-Robin A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 23. P. 13424.
27. *Barman S., Patil S., Desper J. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 2013. № 33. P. 5708.
28. *Maurya M.R., Bisht M., Chaudhary N. et al.* // *Polyhedron.* 2013. V. 54. P. 180.
29. *Maurya M.R., Bisht M., Avecilla F.* // *J. Mol. Catal. A.* 2011. V. 344. № 1–2. P. 18.
30. *Romanowski G., Kira J.* // *Polyhedron.* 2013. V. 53. P. 172.
31. *Maurya M.R., Saini P., Kumar A., Costa Pessoa J.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 31. P. 4846.
32. *Jin W.-T., Weng W.-Z., Zhou Z.-H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 9. P. 1228.
33. *Zeng Q., Gao Y., Dong J. et al.* // *Tetrahedron: Asymmetry.* 2011. V. 22. № 7. P. 717.
34. *Maurya M.R., Arya A., Kumar A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 14. P. 6586.
35. *Ogunlaja A.S., Chidawanyika W., Antunes E. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 45. P. 13908.
36. *Wu Y., Mao F., Meng F., Li X.* // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 10. P. 1707.
37. *Walmsley R.S., Chigome S., Torto N., Tshentu Z.R.* // *Catal. Lett.* 2012. V. 142. № 2. P. 243.
38. *Stingl K.A., Weiß K.M., Tsogoeva S.B.* // *Tetrahedron.* 2012. V. 68. № 40. P. 8493.
39. *Romanowski G., Lis T.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 394. P. 627.
40. *Barroso S., Adão P., Madeira F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 16. P. 7452.
41. *Pessoa J.C., Etcheverry S., Gambino D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 301–302. P. 24.
42. *Kioseoglou E., Petanidis S., Gabriel C., Salifoglou A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 301–302. P. 87.
43. *Fomenko Y.S., Gushchin A.L., Tkachev A.V. et al.* // *Polyhedron.* 2017. V. 135. P. 96.
44. *Fomenko I.S., Gushchin A.L., Shul'pina L.S. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 19. P. 16200.
45. *Chatterjee P.B., Bhattacharya K., Kundu N. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 3. P. 804.
46. *Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 392. P. 192.
47. *Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // *Polyhedron.* 2017. V. 137. P. 246.
48. *Moreno Y., Vega A., Ushak S. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 9. P. 2381.
49. *Marino N., Lloret F., Julve M., Doyle R.P.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 45. P. 12248.
50. *Zhimin D., Zhan S., Guanghua L. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 7396.
51. *Kawasaki S., Koikawa M., Tokii T.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002. V. 376. № 1. P. 365.
52. *Matsuoka N., Kawamura H., Yoshioka N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 488. № 1–3. P. 32.
53. *Drake R.F., Crawford V.H., Hatfield W.E. et al.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. V. 37. № 1. P. 291.
54. *Tsuchimoto M., Yoshioka N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 115.
55. *Rodríguez-Forteza A., Alemany P., Alvarez S., Ruiz E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004. № 1. P. 143.
56. *Plass W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. V. 35. № 6. P. 627.
57. *Zakharchuk N.F., Meyer B., Henning H. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 398. № 1–2. P. 23.

58. *Fomenko I., Gushchin A., Abramov P. et al.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 217.
59. *Min K.S., DiPasquale A., Rheingold A.L., Miller J.S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 4. P. 1048.
60. *Guo D., McCusker J.K.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 8. P. 3257.
61. *Min K.S., Rheingold A.L., DiPasquale A., Miller J.S.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 16. P. 6135.
62. *Kitagawa S., Kawata S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. № 1–2. P. 11.
63. *Min K.S., DiPasquale A.G., Golen J.A. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 8. P. 2360.
64. *Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Abramov P.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 25. P. 4093.
65. *Kaim W.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 20. P. 9752.
66. *Kaim W., Schwederski B.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 13–14. P. 1580.
67. *Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresyphina E.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. № 25. P. 3964.
68. *Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Piryazev D.A., Sokolov M.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1134/S1070328414010023>
69. *Zhu H., Chen C., Zhang X. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2002. V. 328. № 1. P. 96.
70. *Hongping Z., Liu Q., Xiaoying H. et al.* // *Inorg. Chem. A.* 1998. V. 37. № 11. P. 2678.
71. *Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2013. V. 34. № 13. P. 1164.
72. *Apostolopoulou A., Vlasidou M., Tzjouris P.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 8. P. 3979.