

КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА $[B_{10}X_{10}]^{2-}$ ($X = H, Cl$) В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МАРГАНЦА(II) С 2,2'-БИПИРИДИЛОМ

© 2019 г. В. В. Авдеева^{1,*}, А. В. Вологжанина², Е. А. Малинина¹, К. Ю. Жижин¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 10.10.2018 г.

Принята к публикации 26.10.2018 г.

Изучены реакции комплексообразования марганца(II) с 2,2'-бипиридилом в присутствии кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в ацетонитриле. Показано влияние соотношения реагентов на состав и строение комплексных соединений. Синтезированы моно- и биядерные комплексы марганца(II) состава $[Mn(Bipy)_3]^{2+}$ и $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2]^{2+}$ с кластерными анионами бора в качестве противоионов. Методом РСА установлено строение комплексов $[Mn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$, $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]$, $[B_{10}Cl_9H]_{0.5} \cdot CH_3CN$ (III) и $[Mn_2(Bipy)_4(\mu-Cl)_2][B_{10}Cl_{10}] \cdot 2CH_3CN$ (IV $\cdot 2CH_3CN$) (CIF files CCDC № 1868278 (I), 1868279 (III $\cdot CH_3CN$) и 1868280 (IV $\cdot 2CH_3CN$)). Изучены термические свойства $[Mn(Bipy)_3][B_{10}H_{10}]$.

Ключевые слова: декагидро-клозо-декаборатный анион, декахлоро-клозо-декаборатный анион, комплексы, марганец

DOI: 10.1134/S0132344X19040017

Систематическое исследование координационных свойств кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) показывает, что эти электрон-дефицитные системы способны участвовать в реакциях комплексообразования. При этом решающую роль в формировании координационного полиэдра играет природа металла-комплексообразователя. Установлено, что в реакциях комплексообразования металлов—мягких кислот по Пирсону незамещенные кластерные анионы бора [1–3] координируются к атому металла трехцентровыми двухэлектронными связями, тогда как замещенные производные кластерных анионов бора $[B_nH_{n-m}X_m]$ ($n = 10, 12; m = 1 - n$) [4–7] могут быть связаны с металлом через заместитель (например, в $[Pb(Bipy)(DMF)(2-B_{10}H_9OH)] \cdot DMF$ [8], $\{Pb(Bipy)_2[2,6(9)-B_{10}H_8(OC(O)CH_3)(OH)]_2\} \cdot 3H_2O$ [9]) или через ВН-группы борного полиэдра, как в $[Ag(CH_3CN)_3]_2[Ag_2(2-B_{10}H_9F)_2]$ [10] и $[Et_3NH][Cu[1-B_{10}H_9(N_2)]_2]$ [11].

Самостоятельным направлением в координационной химии кластерных анионов бора является исследование реакций комплексообразования металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления. Реакции комплексообразования в

их присутствии могут сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, протекающие которых обусловлено, в том числе, присутствием кластерных анионов бора, проявляющих восстановительные свойства. В [12–16] широко изучены реакции комплексообразования меди(I)/меди(II) с азагетероциклическими лигандами и анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$). Поведение кластерных анионов бора в реакциях комплексообразования железа(II/III), кобальта(II/III) и никеля(II) обобщено в обзоре [7].

Координационная химия перхлорированного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ изучена не систематически. Получен ряд мономерных комплексных соединений серебра(I) [17], меди(II) [18], железа(II) [19], кобальта(II) [20] с N-содержащими лигандами (1,10-фенантролин (**Phen**), 2,2'-бипиридил (**Bipy**), NH_3). В этих комплексах анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ образует вторичные связи с молекулами органических лигандов и растворителей $B-Cl \cdots H-X$ ($X = N, O$), обнаруженные при анализе данных РСА и спектроскопии ЯКР ^{35}Cl .

Другим примером металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления, является марганец. Он относится к биометаллам, критиче-

ски важным для жизнедеятельности организмов [21] и необходим для выполнения функций репродуктивной, центральной нервной и эндокринной систем. Биологическую активность марганец, как и другие 3d-металлы, проявляет в составе координационных соединений с органическими лигандами [22]. Координационные соединения марганца обладают каталитической активностью. Обнаружены марганец-порфирины, являющиеся молекулярными магнетиками, и комплексы, образующие нанопористые структуры [23], открывающие путь к синтезу новых материалов с заданными свойствами.

Координационная химия марганца(II) с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ практически неизучена. Известны *трис*-хелатные комплексы с другими кластерными анионами бора $[Mn(Phen)_3][B_6H_7]_2$ [24] и $[Mn(Bipy)_3][B_{20}H_{18}] \cdot 2DMF$ [25], которые получали по обменным реакциям при взаимодействии солей кластерных анионов бора с хлоридом марганца(II) в присутствии Phen и Bipy соответственно.

В настоящей работе в продолжение исследований реакций комплексообразования металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления, изучена модельная реакция комплексообразования марганца(II) с N-содержащим органическим лигандом Bipy в присутствии анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$; определено влияние условий проведения реакций на состав и строение полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ получали в результате многостадийного синтеза при взаимодействии декаборана-14 с триэтиламинбораном через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана [26]. $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$ получали хлорированием $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ хлором в водном растворе [27].

Синтез $[Mn(Bipy)_3][B_{10}X_{10}]$ (X = H (I), Cl (II)). К раствору $(Et_3NH)_2[B_{10}X_{10}]$ (1 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) приливали раствор, содержащий $MnCl_2$ (1 ммоль) и Bipy (3 ммоль) в том же растворителе (10 мл). В течение суток наблюдали образование кристаллов желтого цвета I или II. Выход ~90%.

Найдено, %: C 56.09; H 5.28; N 13.07; B 16.78; Mn 8.44.

Для $C_{30}H_{34}N_6B_{10}Mn$ (I)

вычислено, %: C 56.15; H 5.34; N 13.10; B 16.85; Mn 8.56.

Найдено, %: C 36.48; H 2.40; N 8.47; B 10.90; Mn 5.45.

Для $C_{30}H_{24}N_6B_{10}Cl_{10}Mn$ (II)

вычислено, %: C 36.54; H 2.45; N 8.52; B 10.96; Mn 5.57.

Монокристалл I, подходящий для РСА, получали непосредственно из реакционного раствора. В синтезе II после отделения основной массы кристаллов II из разбавленного реакционного раствора выпадали кристаллы $[Mn(Bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]_{0.5} \cdot [B_{10}Cl_9H]_{0.5} \cdot CH_3CN$ (III $\cdot CH_3CN$) с небольшим выходом (менее 5%), которые содержали сокристаллизованные анионы $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_9H]^{2-}$. Наличие аниона $[B_{10}Cl_9H]^{2-}$ объясняется недостаточной полнотой реакции хлорирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ на предыдущей стадии синтеза.

ИК-спектр I (NaCl; ν , cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2488, 2446; $\nu(Bipy)$ 1590 с, 1471 с, 1441 с, 1378 с, 1314, 1246, 1159, 1016 с, 737, 652; $\pi(CH)$ 776.

ИК-спектр II (NaCl; ν , cm^{-1}): $\nu(BCl)$ 1155, 1002, 843; $\nu(Bipy)$ 1599 с, 1468 с, 1440 с, 1378 с, 1316, 1244, 1014 с, 736, 652; $\pi(CH)$ 766.

Синтез $[Mn_2(Bipy)_4(\mu-Cl)_2][B_{10}Cl_{10}]$ (IV) проводили согласно методике, описанной для II, при этом соотношение $MnCl_2 : Bipy = 1 : 2$. В течение 24 ч из реакционного раствора выпадали кристаллы желтого цвета. Методом РСА изучили кристалл $IV \cdot 2CH_3CN$, отобранный непосредственно из реакционного раствора.

Найдено, %: C 39.97; H 2.55; N 9.22; B 8.98; Mn 9.10.

Для $C_{40}H_{32}N_8B_{10}Cl_{12}Mn_2$ (IV)

вычислено, %: C 40.13; H 2.69; N 9.36; B 9.03; Mn 9.18.

ИК-спектр IV (NaCl; ν , cm^{-1}): $\nu(BCl)$ 1156, 1004, 854; $\nu(Bipy)$ 1596 с, 1458 с, 1440 с, 1378 с, 1317, 1246, 1156, 1017 с, 737; $\pi(CH)$ 762.

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba), на бор и марганец – методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

ИК-спектры синтезированных комплексов записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП Люмекс) в области 4000–600 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich).

Термогравиметрическое и дифференциально-термическое исследование соединения I проводили на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500Д на воздухе в интервале 20–1000°C в платиновом тигле. Скорость нагрева образца 10 К/мин.

РСА. Набор дифракционных отражений для I получен И.Н. Поляковой в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2. Для соединений III $\cdot CH_3CN$ и IV $\cdot 2CH_3CN$ РСА выполнен в ЦКП ИНЕОС РАН. Экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, III · CH₃CN, IV · 2CH₃CN

Параметр	Значение		
	I	III · CH ₃ CN	IV · 2CH ₃ CN
Брутто-формула	C ₃₀ H ₃₄ N ₆ B ₁₀ Mn	C ₃₂ H _{27,9} N ₇ B ₁₀ Cl _{9,1} Mn	C ₄₄ H ₃₈ N ₁₀ B ₁₀ Cl ₁₂ Mn ₂
<i>M</i>	641.68	996.15	1350.22
<i>T</i> , К	120	120	120
Сингония	Тригональная	Моноклиная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>R</i> $\bar{3}c$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>Z</i>	12	4	4
<i>a</i> , Å	14.1895(19)	17.5165(7)	25.6666(18)
<i>b</i> , Å	14.1895(19)	13.0253(5)	10.5239(7)
<i>c</i> , Å	57.520(8)	19.1401(7)	21.6195(15)
β , град	90	95.794(1)	90
<i>V</i> , Å ³	10030(3)	4344.7(3)	5839.7(7)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.275	1.523	1.536
μ , см ⁻¹	0.427	0.900	1.025
<i>F</i> (000)	3972	1994	2704
2 θ_{\max} , град	53	62	59
Число измеренных отражений	23234	49639	57168
Число независимых отражений	2283	13807	15380
Число отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1144	9397	12745
Количество уточняемых параметров	173	542	705
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0667, 0.1240	0.0504, 0.1222	0.0478, 0.0957
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.1383, 0.1555	0.0873, 0.1381	0.0741, 0.1065
GOOF	1.005	1.040	1.006
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-0.434/0.456	-0.973/0.653	-0.537/0.935

Bruker APEX II (двухкоординатный CCD детектор, MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [28]. Структуры III, IV решены по программе SHELXT [29]. Все неводородные атомы локализованы в разностных синтетах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 (SHELXL-14 [30] и OLEX2 [31]). Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении за исключением атомов бора *к*лозо-декаборатного аниона в структуре I, разупорядоченного по двум положениям. В связи с разупорядочением этот анион уточняли в изотропном приближении с наложением ограничений на длины связей B—B.

Атомы водорода найдены геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели жесткого тела; $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(X_i)$ для метильных групп, или $1.2U_{\text{eq}}(X_i)$ для остальных атомов, где $U_{\text{eq}}(\text{X})$ — эквивалентные тепловые параметры атома, с которыми связан атом водорода.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений для исследованных структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1868278, 1868279 и 1868280 для I, III · CH₃CN и IV · 2CH₃CN

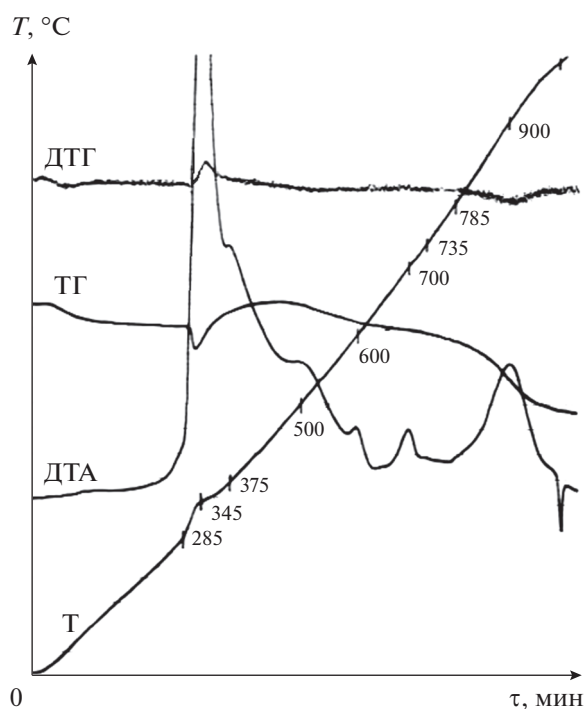


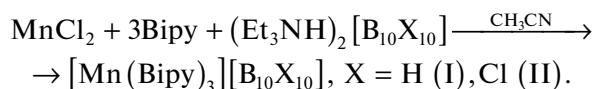
Рис. 1. Термограмма I.

соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали реакцию комплексообразования марганца(II) с *Віру* в присутствии *κлозо*-декаборатных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Установлено, что соотношение *Віру* : Mn влияет на состав и строение образующихся комплексов.

При трехкратном избытке *Віру* в реакционном растворе образуется катионный комплекс марганца(II) $[Mn(Vіру)_3]^{2+}$, который выводится из реакционного раствора с противоионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ согласно схеме:



Соединения I и II выпадают из реакционного раствора в виде монокристаллов ярко-желтого цвета. В ИК-спектрах I и II присутствуют полосы валентных колебаний связей В–Cl или В–Н и полный набор колебаний координированного гетероциклического лиганда в области 1600–700 cm^{-1} .

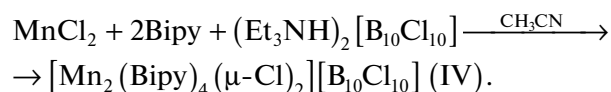
Согласно РСА, соединение I построено из катионных комплексов $[Mn(Vіру)_3]^{2+}$ и анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, разупорядоченных по двум положениям. Координационный полиэдр MnN_6 – иска-

женный октаэдр ((Mn–N) 2.221(1)–2.247(1) Å). Отсутствие прочных межмолекулярных взаимодействий приводит к разупорядочению аниона с поворотом аксиальных атомов бора примерно $\sim 90^\circ$.

Для соединения I изучены термические свойства (рис. 1). Соединение обладает высокой термической стабильностью. Разложение соли начинается при 330°C и сопровождается сильной экзотермической реакцией. Процесс термоокислительной деградации носит ступенчатый характер. Термическое разложение соединения I приводит к образованию летучих продуктов, разложению борного кластера и образованию сложной смеси продуктов окисления.

При проведении реакции комплексообразования в присутствии аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ после выделения основного продукта реакции II из маточного раствора с небольшим выходом получены кристаллы III · CH_3CN , строение которых определено методом РСА (рис. 2). В кристалле III · CH_3CN сокристаллизуются два соединения: комплекс II и комплекс марганца с анионом $[B_{10}Cl_9H]^{2-}$ – промежуточный продукт хлорирования *κлозо*-декаборатного аниона. Поскольку октаэдрический катион $[Mn(Vіру)_3]^{2+}$ находится в общем положении, диапазон связей Mn–N шире, чем для аналогичного комплекса в структуре I ((Mn–N) 2.221(2)–2.278(2) Å). В отличие от кристалла I, соединение III · CH_3CN содержит в кристалле молекулу растворителя и упорядоченный анион. Анион образует множество вторичных связей В–Cl···Н–С с участием как молекул *Віру*, так и ацетонитрила.

При проведении реакции комплексообразования марганца(II) с декахлор-*κлозо*-декаборатным анионом и двукратным избытком *Віру* по отношению к $MnCl_2$ из реакционного раствора был выделен биядерный комплекс марганца(II) IV согласно схеме:



Соединение IV осаждается из реакционного раствора в виде сольвата IV · 2 CH_3CN . Согласно полученным данным, соединение построено из биядерного катионного комплекса марганца(II) $[Mn_2(Vіру)_4(\mu-Cl)_2]^{2+}$ и анионов $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ (рис. 3). Строение катионного комплекса марганца(II) аналогично структуре полученного нами ранее биядерного комплекса кобальта(II) $[Co_2(\mu-Cl)_2(Phen)_4][B_{10}Cl_{10}]$ [20]. В координационных полиэдрах MnN_4Cl_2 наблюдаются укороченные по сравнению с полиэдрами MnN_6 в структурах I и III связи Mn–N (2.210(4)–2.215(4) Å), противолежащие двум связям Mn–Cl. Значения остальных связей Mn–N изменяются от 2.244(4) до 2.278(4) Å,

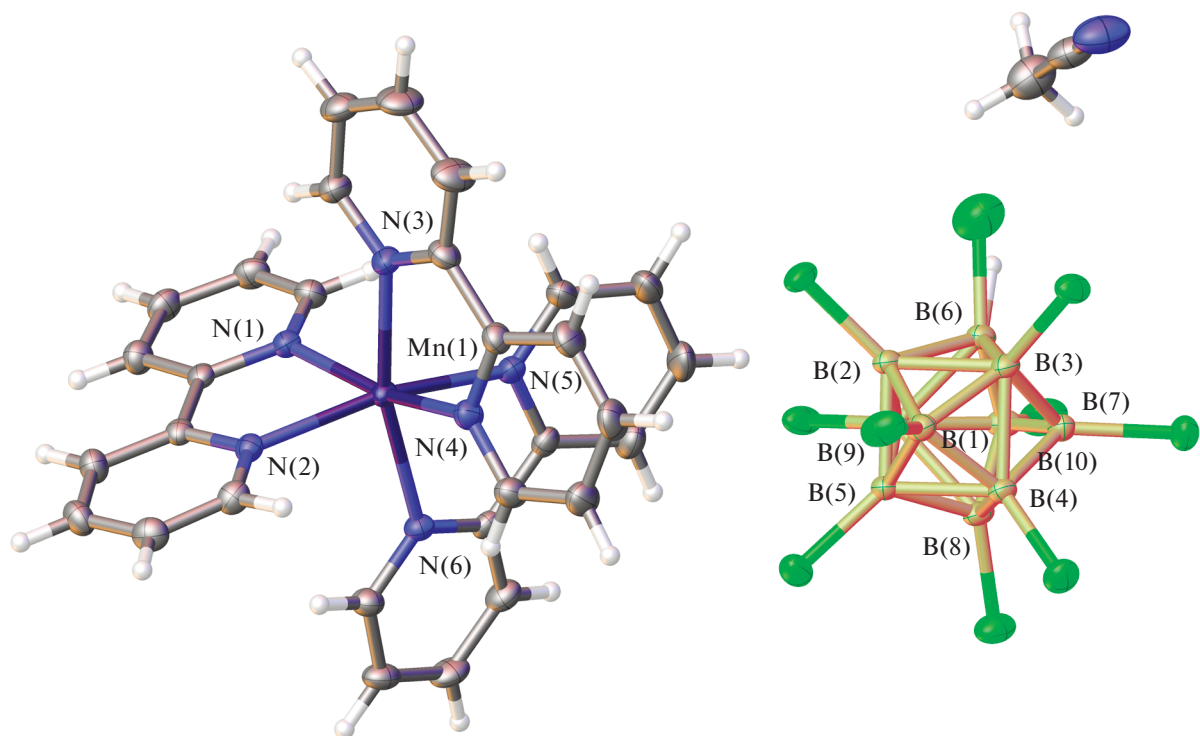


Рис. 2. Вид структуры III · CH₃CN в тепловых эллипсоидах ($p = 50\%$).

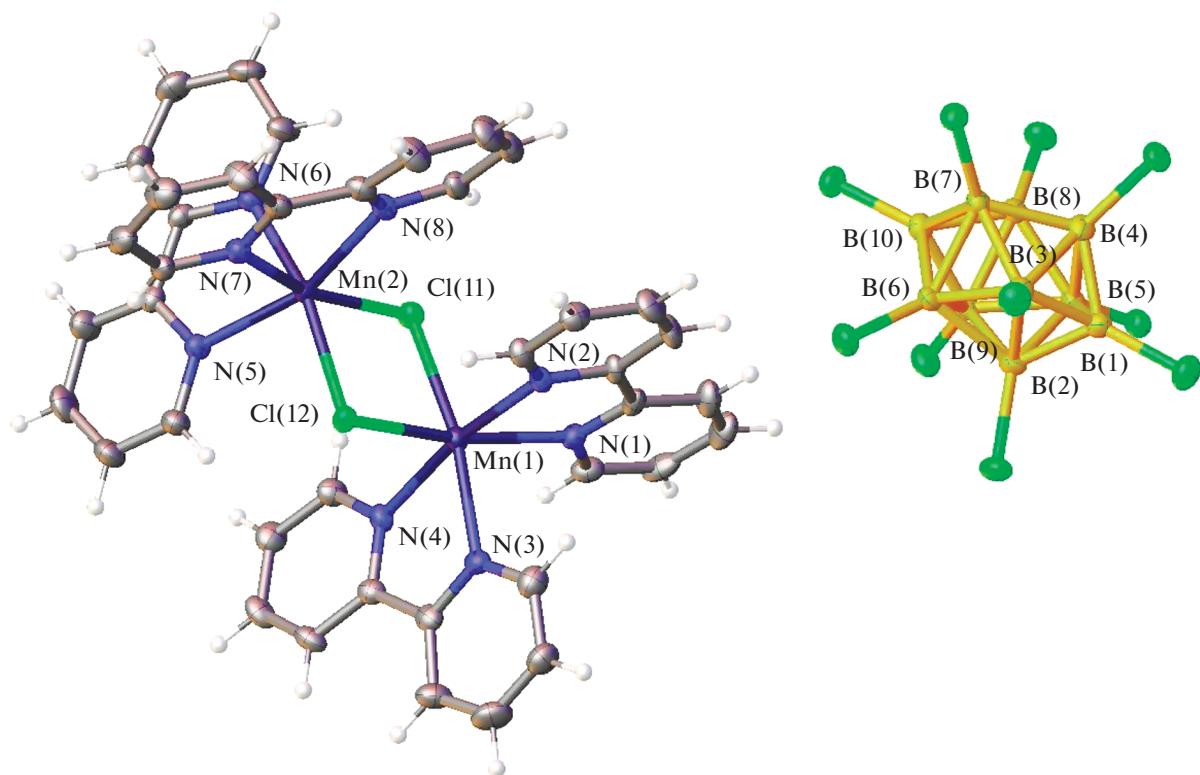
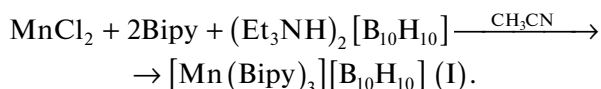


Рис. 3. Строение IV · 2CH₃CN. Молекулы растворителя не показаны.

а длины связей Mn—Cl равны 2.499(1)–2.536(1) Å. В кристалле образуются многочисленные слабые контакты, в том числе Cl⋯H—C с участием атомов хлора и катиона, и аниона с одной стороны, атомов водорода молекул растворителя или Виру – с другой.

ИК-спектр комплекса IV · 2CH₃CN не имеет принципиальных отличий от ИК-спектра комплекса II, что указывает на аналогичное состояние бипиридила и кластерного аниона бора.

Следует отметить, что для марганца(II), так же как и для кобальта(II), выведение крупного биядерного катионного комплекса из реакционного раствора наблюдается только в присутствии перхлорированного аниона, тогда как из реакционного раствора, содержащего анион [B₁₀H₁₀]²⁻, при двукратном избытке лиганда по отношению к металлу образуется вышеописанный комплекс I:



Таким образом, в настоящей работе изучены реакции комплексообразования марганца(II) с кластерными анионами бора [B₁₀H₁₀]²⁻ и [B₁₀Cl₁₀]²⁻. Показано, что использование аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻ позволяет синтезировать моноядерный [Mn(Bipy)₃]-[B₁₀Cl₁₀] и биядерный [Mn₂(Bipy)₄(μ-Cl)₂][B₁₀Cl₁₀] комплексы марганца, тогда как для декагидро-клого-декаборатного аниона выделен только трис-хелатный комплекс [Mn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀]. Установлено, что комплекс [Mn(Bipy)₃][B₁₀H₁₀] обладает высокой термической устойчивостью.

Наличие у марганца двух устойчивых степеней окисления открывает перспективы использования соединений марганца для направленного синтеза соединений Mn(II)/Mn(III) аналогично исследованным нами ранее комплексам Fe(II)/Fe(III), Co(II)/Co(III) с кластерными анионами бора [7, 20]. Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций позволяет реализовать направленный синтез новых координационных соединений с заданными свойствами. Исследование координационных соединений марганца актуально для развития теоретических и прикладных аспектов координационной и бионеорганической химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-2845.2018.3, химия аниона [B₁₀Cl₁₀]²⁻) и Российского научного фонда (грант 14-13-01115, химия аниона [B₁₀H₁₀]²⁻).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2148. doi 10.1134/S0036023610140032
2. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 60. doi 10.3390/cryst6050060
3. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Polyhedron. 2016. V. 105. P. 205. doi 10.1016/j.poly.2015.11.049
4. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089. doi 10.1134/S0036023610140019
5. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 11. doi 10.1135/cccc2010054
6. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. P. 679. doi 10.1135/cccc20020679
7. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1673. doi 10.1134/S0036023617130022
8. Жижин К.Ю., Вовк О.О., Малинина Е.А. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 9. С. 653 (Zhizhin K.Yu., Vovk O.A., Malinina E.A. et al. Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 613. doi 10.1023/A:101793710).
9. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1247. doi 10.1134/S0036023614110047
10. Ivanov S., Miller S.V., Anderson O.P. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 6914.
11. Ng L.-L., Ng B.K., Shelly K. et al. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 22. P. 4278.
12. Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249. doi 10.1016/j.ica.2018.04.059
13. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2011. V. 437. P. 79. doi 10.1134/S001250081104001X
14. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1527. doi 10.1134/S0036023614010045
15. Dziova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al. // Dokl. Chem. 2012. V. 442. P. 1. doi 10.1134/S0012500812010016
16. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 430. P. 74. doi 10.1016/j.ica.2015.02.029
17. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 447. P. 22. doi 10.1016/j.ica.2016.03.025
18. Avdeeva V.V., Kravchenko E.A., Gippius A.A. et al. // Polyhedron. 2017. V. 127. P. 238. doi 10.1016/j.poly.2017.02.015
19. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Polyakova I.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 1939. doi 10.1002/zaac.201700293
20. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154. doi 10.1016/j.ica.2014.12.029
21. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наук. Думка, 1976. 144 с.
22. Бионеорганическая химия // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 4. 174 с.

23. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
24. Полянская Т.М., Дроздова М.К., Волков В.В., Мякишев К.Г. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 2. С. 381 (*Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V., Myakishev K.G.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. № 2. P. 368).
25. Ильинчик Е.А., Полянская Т.М., Дроздова М.К. и др. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 10. С. 1620 (*Ilinchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 10. P. 1545. doi 10.1007/s11176-005-0464-y).
26. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
27. Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.
28. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. Bruker-Nonius, 1990–2004.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
31. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.