

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4,5-ДИМЕТИЛ-1,2-ФЕНИЛЕНДИАМИНА В РЕАКЦИЯХ С ПИВАЛАТОМ МЕДИ(II)

© 2019 г. С. А. Николаевский<sup>1</sup>, \*, М. А. Кискин<sup>1</sup>, А. Г. Стариков<sup>2</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>1</sup>, А. С. Богомяков<sup>3</sup>, В. В. Минин<sup>1</sup>, Е. А. Уголкина<sup>1</sup>, О. М. Никитин<sup>4</sup>, Т. В. Магдесиева<sup>4</sup>, А. А. Сидоров<sup>1</sup>, И. Л. Еременко<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 27.11.2018 г.

Взаимодействием 4,5-диметил-1,2-фенилендиамин (Dmpda) с комплексом  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  (Piv = пивалат-анион) в присутствии кислорода воздуха осуществлен одностадийный синтез комплекса Cu(II) с труднодоступным симметричным бис-азолигандом. Совокупностью методов PCA (CIF files CCDC № 1877582 (I · DMF), 1877583 (II)), ЭПР, SQUID-магнетометрии, электрохимическими и квантово-химическими исследованиями однозначно установлено, что в комплексе  $[\text{CuL}^{\text{azo}}]$  реализуется аминная и не реализуется бис-дииминосемихиноновая бирадикальная редокс-форма лиганда. Дополнительно показано, что в той же самой реакционной смеси при пониженном давлении воздуха образуется координационный полимер  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{Dmpda})]_n$ , в котором молекулы Dmpda выполняют мостиковую функцию.

**Ключевые слова:** редокс-активные лиганды, карбоксилатные комплексы, синтез, строение, реакционная способность

**DOI:** 10.1134/S0132344X19040078

Известно, что *орто*-фенилендиамины как лиганды при координации с металлоцентрами ведут себя по-разному в зависимости от положения аминогрупп в ароматическом цикле, углеводородных заместителей в фениленовом ядре, а также от геометрических и электронных характеристик иона металла, с которым происходит связывание. При этом могут образовываться различные архитектуры комплексов от моноядерных продуктов до координационных полимеров [1–10]. Например, ионы подгруппы никеля (Ni(II), Pd(II) и Pt(II)) при взаимодействии с *орто*-фенилендиамином и его замещенными производными в атмосфере воздуха стимулируют процесс окислительного дегидрирования дииминового лиганда с образованием моноядерных бис(*орто*-семихинондииминового) комплексов, в которых ионы металлов имеют плоско-квадратное окружение

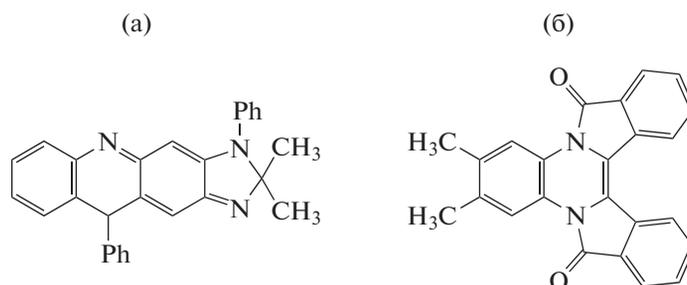
[3, 11–13]. Вместе с тем процесс окисления можно продолжить с использованием солей серебра, что приводит к димерным дикатионам  $[\text{M}(1,2\text{-}(\text{NH})\text{-}(\text{NR})\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2+}$  (M = Ni(II), Pd(II), Pt(II)) со слабой связью металл–металл [2, 5, 14].

В то же время подобные реакции с пивалатом Co(II) на воздухе сопровождаются не только формированием семихинондииминового лиганда, но и окислением иона кобальта до трехвалентного состояния в катионе  $[\text{Co}\{\eta^2\text{-}(\text{NPh})(\text{NH})\text{C}_6\text{H}_4\}_2\{\eta^1\text{-}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{NPhH})\}]^+$  [15]. Заметим, что в этом комплексе присутствуют как окисленные молекулы замещенного *орто*-фенилендиаминна, так и неокисленные. Возможность окисления диамина, скорее всего, определяется электрохимическим потенциалом металлоцентра, где происходят превращения органического лиганда после

его координации, и реакционной средой, безусловно, включающей и атмосферу, в которой протекают реакции (воздух, газ-окислитель (например,  $\text{CO}_2$ ), инертный газ, и т.д.). Например, при использовании в таком процессе пивалата никеля удается выделить промежуточный комплекс  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-}o\text{-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)_2](\text{Piv})_2$  с двумя хелатно координированными молекулами неокисленного диамина, переходящего в атмосфере воздуха в *бис*(семихинондииминный) мономер  $[\text{Ni}(1,2\text{-(NH)(NPh)C}_6\text{H}_4)_2]$  с ионом  $\text{Ni(II)}$ . Дальнейшее окисление в аэробных условиях не происходит, в то же время при недостатке диамина молекулы лиганда не только не окисляются, но становятся мостиковыми в трехъядерном катионе  $[\text{Ni}_3\{\mu\text{-N,N'-(NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{HPiv})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Piv})_4]^+$  [16]. При формировании комплексов с ионами *d*-металлов подобные ароматические диамины способны трансформироваться в различные формы и образовывать весьма необычные органические фрагменты, а в некоторых случаях также генерировать уникальные органические молекулы, не связанные с ионами металлов. Так, при окислении *бис*-

хелатных комплексов платины или никеля с *N*-фенил-*o*-бензосемихинондиимином избытком трифторметансульфоната серебра в растворе ацетона наблюдается медленное разложение комплекса с образованием не содержащего атомов металла гетероциклического продукта конденсации двух лигандов по типу “голова к хвосту” и конденсацией двух периферийных атомов азота с молекулой ацетона с образованием имидазольного фрагмента (схема 1).

Реакции конденсации аминов с альдегидами и кетонами протекают, как правило, с образованием соответствующих оснований Шиффа. Однако в присутствии кислорода воздуха наблюдается взаимодействие координированного 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина (**Dmpda**) и фталевого альдегида с образованием 4,5-диметилдиизоиндоло[2,1-*a*:1,2-*c*]хиноксалин-1,8-диона [17]. Заметим, что в отсутствие ионов  $\text{Ni(II)}$  эта реакция не идет, как и в случае замены производных никеля на соединения с другими двухвалентными ионами *d*-металлов [18].



Молекулы 2,2-диметил-1-фенил-3-имидазо[4,5-*b*]-5-фенил-1,2-дигидрофеназина (а) и 4,5-диметилдиизоиндоло[2,1-*a*:1,2-*c*]хиноксалин-1,8-диона (б)

### Схема 1.

Как следует из приведенных выше примеров (на самом деле их гораздо больше), представляется возможным управление процессами формирования новых лигандов, образующихся из *орто*-фенилендиаминов, связанных с металлоцентрами, путем варьирования условий реакций и, в частности, состава газовой атмосферы, в которой протекают реакции.

В настоящей работе представлены результаты исследования реакции пивалата меди(II)  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  с **Dmpda** на воздухе и при пониженном давлении, образующемся при вакуумировании (водоструйный вакуум) исходного реакционного раствора в толуоле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные растворители и **Dmpda** (98%, Sigma Aldrich)

без дополнительной очистки. Пивалат меди(II)  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  синтезировали по методике [19, 20].

**Синтез  $[\text{CuL}^{\text{azo}}]$  (I).** К раствору 0.1472 г (0.0002 моль)  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  в 30 мл бензола при температуре  $60^\circ\text{C}$  прибавляли 0.1634 г (0.0012 моль) твердого **Dmpda**. Цвет реакционной смеси менялся с голубого до черного. Реакционную смесь выдерживали при указанной температуре и интенсивном перемешивании в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Выпавший осадок коричневого цвета отфильтровывали, промывали этанолом до бесцветного фильтрата, затем экстрагировали коричневый порошок хлороформом (15 мл). Полученный экстракт высушивали на воздухе до постоянной массы. Вы-

ход  $[\text{CuL}^{\text{azo}}]$  0.1220 г (66% в расчете на исходное количество Dmpda).

Найдено, %: C 62.20; H 5.58; N 18.27  
(для порошка, полученного из синтеза).

Для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Cu}$

вычислено, %: C 62.39; H 5.67; N 18.19.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3304 с, 3289 с, 2908 ср, 1663 о. с, 1630 о. с, 1523 с, 1485 о. с, 1444 о. с, 1406 ср, 1376 с, 1335 о. с, 1299 о. с, 1275 о. с, 1234 о. с, 1177 с, 1154 о. с, 1086 о. с, 1025 о. с, 1004 о. с, 880 о. с, 870 о. с, 852 о. с, 787 с, 734 с, 721 о. с, 658 о. с, 611 с, 565 ср, 522 с, 488 о. с, 453 с, 431 ср, 411 ср.

Небольшое количество полученного порошка растворяли в диметилформамиде и оставляли в открытой конической колбе при комнатной температуре. Полученные через две недели черные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

**Синтез  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{Dmpda})]_n$  (II).** К раствору 0.3679 г (0.0005 моль)  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  в 15 мл толуола при комнатной температуре прибавляли раствор 0.0681 г (0.0005 моль) Dmpda в 15 мл толуола. Сосуд Шленка с образовавшимся раствором вакуумировали в течение 15–20 с, используя водоструйный насос для удаления воздуха. Раствор оставляли под небольшим вакуумом. В течение 5–7 мин выпадал осадок сине-зеленого цвета. Реакционную смесь с осадком выдерживали 2 сут в сосуде Шленка при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывали, промывали толуолом (15 мл) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Выход II 0.1745 г (46% с учетом сольватной молекулы толуола).

Пригодные для РСА монокристаллы  $\text{II} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  получали медленным смешением разбавленных толуольных растворов исходных соединений. ИК-спектры монокристаллов и поликристаллического продукта полностью идентичны. Соответствие структуры монокристаллов и поликристаллической фазы однозначно установлено рентгенофазовым анализом.

Найдено, %: C 55.03; H 7.69; N 3.56.

Для  $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}_2$  ( $\text{II} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ )

вычислено, %: C 55.32; H 7.43; N 3.69.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3371 сл, 3284 сл, 2957 ср, 2926 ср, 2867 ср, 1621 с, 1597 о. с, 1519 с, 1481 о. с, 1457 ср, 1416 о. с, 1376 с, 1360 с, 1297 ср, 1224 о. с, 1200 ср, 961 с, 927 с, 896 с, 848 ср, 824 сл,

800 ср, 788 с, 740 сл, 716 ср, 691 ср, 619 о. с, 573 сл, 482 ср, 460 с, 442 о. с.

РСА монокристаллов комплексов  $\text{I} \cdot \text{DMF}$  и  $\text{II}$  выполнен на дифрактометре Bruker Apex II (CCD-детектор,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) [21]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [22]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [23]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур  $\text{I} \cdot \text{DMF}$  и  $\text{II}$  приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1877582 ( $\text{I} \cdot \text{DMF}$ ), 1877583 ( $\text{II}$ ); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**Магнитные свойства** поликристаллического образца I изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале температур 2–300 К и в магнитном поле 5 кЭ. При вычислении парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) вводили диамагнитные поправки согласно аддитивной схеме Паскаля [24].

Измерения магнитных свойств поликристаллического образца II проводили с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design. Температурные зависимости намагниченности измеряли в интервале температур 2–300 К во внешнем магнитном поле напряженностью  $H = 5$  кЭ. Вводили поправку на магнитные свойства прободержателя, а также диамагнетизм соединения с использованием схемы Паскаля [24].

В парамагнитной области определяли эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) по уравнению  $\mu_{\text{эфф}} = \left( \frac{3k}{N_A \beta^2} \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $\beta$  – магнетон Бора.

**Спектры ЭПР** записывали на приборе Bruker ELEXSYS E-680X в X-диапазоне при  $T = 293$  К.

Квантово-химические расчеты проводили при помощи программы Gaussian 09 [25] методом теории функционала плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-311++G(d,p), корректно воспроизводящем геометрические и энергетические характеристики комплексов переходных металлов [26]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) осуществляли путем полной оптимизации геометрии моле-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и параметры расчетов структуры кристаллов  $[\text{CuL}^{\text{azo}}] \cdot \text{DMF}$  и  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{Dmpda})]_n$ 

Параметр	Значение	
	$[\text{CuL}^{\text{azo}}] \cdot \text{DMF}$	$[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{Dmpda})]_n$
Брутто-формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{O}_8\text{Cu}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}_2$
<i>M</i>	535.14	1471.10
<i>T</i> , К	150(2)	173(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$C2/c$
<i>a</i> , Å	9.1615(7)	11.3766(14)
<i>b</i> , Å	10.4948(8)	24.030(3)
<i>c</i> , Å	14.0821(11)	15.2038(19)
$\alpha$ , град	96.502(2)	90.00
$\beta$ , град	100.501(2)	98.927(2)
$\gamma$ , град	105.7690(10)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1262.09(17)	4106.0(9)
<i>Z</i>	2	4
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.408	1.229
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.900	1.081
Размер кристалла, мм	0.05 × 0.03 × 0.02	0.43 × 0.13 × 0.07
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ , град	1.49–28.28	1.69–27.68
<i>F</i> (000)	562	1608
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.9564/0.9822	0.6304
Интервалы индексов отражений	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –31 ≤ <i>k</i> ≤ 31 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено отражений	12447	20311
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	6151 (0.0564)	4818 (0.9282)
Отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4038	3218
GOOF	1.057	1.001
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0536$ $wR_2 = 0.1055$	$R_1 = 0.0523$ $wR_2 = 0.1312$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0968$ $wR_2 = 0.1338$	$R_1 = 0.0923$ $wR_2 = 0.1582$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	–0.523/0.468	–1.041/0.593

Таблица 2. Основные длины связей и углы в комплексе I · DMF

Связь	Å	Связь	Å
Cu(1)–N(1)	1.903(3)	Cu(1)–N(3)	1.952(3)
Cu(1)–N(4)	1.945(3)	Cu(1)–N(6)	1.905(3)
C(1)–C(2)	1.420(5)	C(17)–C(22)	1.441(5)
C(1)–C(6)	1.441(5)	C(18)–C(19)	1.356(5)
C(2)–C(3)	1.377(4)	C(19)–C(20)	1.428(5)
C(3)–C(4)	1.435(5)	C(20)–C(21)	1.372(4)
C(4)–C(5)	1.357(5)	C(21)–C(22)	1.432(4)
C(5)–C(6)	1.427(4)	N(1)–C(22)	1.330(4)
C(9)–C(10)	1.393(4)	N(2)–C(17)	1.358(4)
C(9)–C(14)	1.410(4)	N(3)–C(14)	1.411(4)
C(10)–C(11)	1.382(5)	N(4)–C(9)	1.414(4)
C(11)–C(12)	1.420(5)	N(5)–C(6)	1.354(4)
C(12)–C(13)	1.384(4)	N(6)–C(1)	1.334(4)
C(13)–C(14)	1.386(4)	N(2)–N(3)	1.305(4)
C(17)–C(18)	1.425(4)	N(4)–N(5)	1.300(3)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(1)Cu(1)N(3)	90.46(11)	N(4)Cu(1)N(3)	83.71(11)
N(1)Cu(1)N(4)	173.88(12)	N(6)Cu(1)N(3)	172.03(12)
N(1)Cu(1)N(6)	95.47(12)	N(6)Cu(1)N(4)	90.16(11)

кулярных структур с проверкой стабильности DFT волновой функции. Графические изображения, иллюстрирующие результаты расчетов, получены при помощи программы ChemCraft [27].

**Электрохимические исследования** осуществляли в предварительно подготовленных растворителях. Диметилформамид (DMF) марки “ч.” перегоняли в вакууме (12 мм рт. ст.) над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, собирая фракцию с температурой кипения 45–46°C. Ацетонитрил (Aldrich, HPLC grade) перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, собирая фракцию с T<sub>кип</sub> = 81–82°C/760 мм. рт. ст.

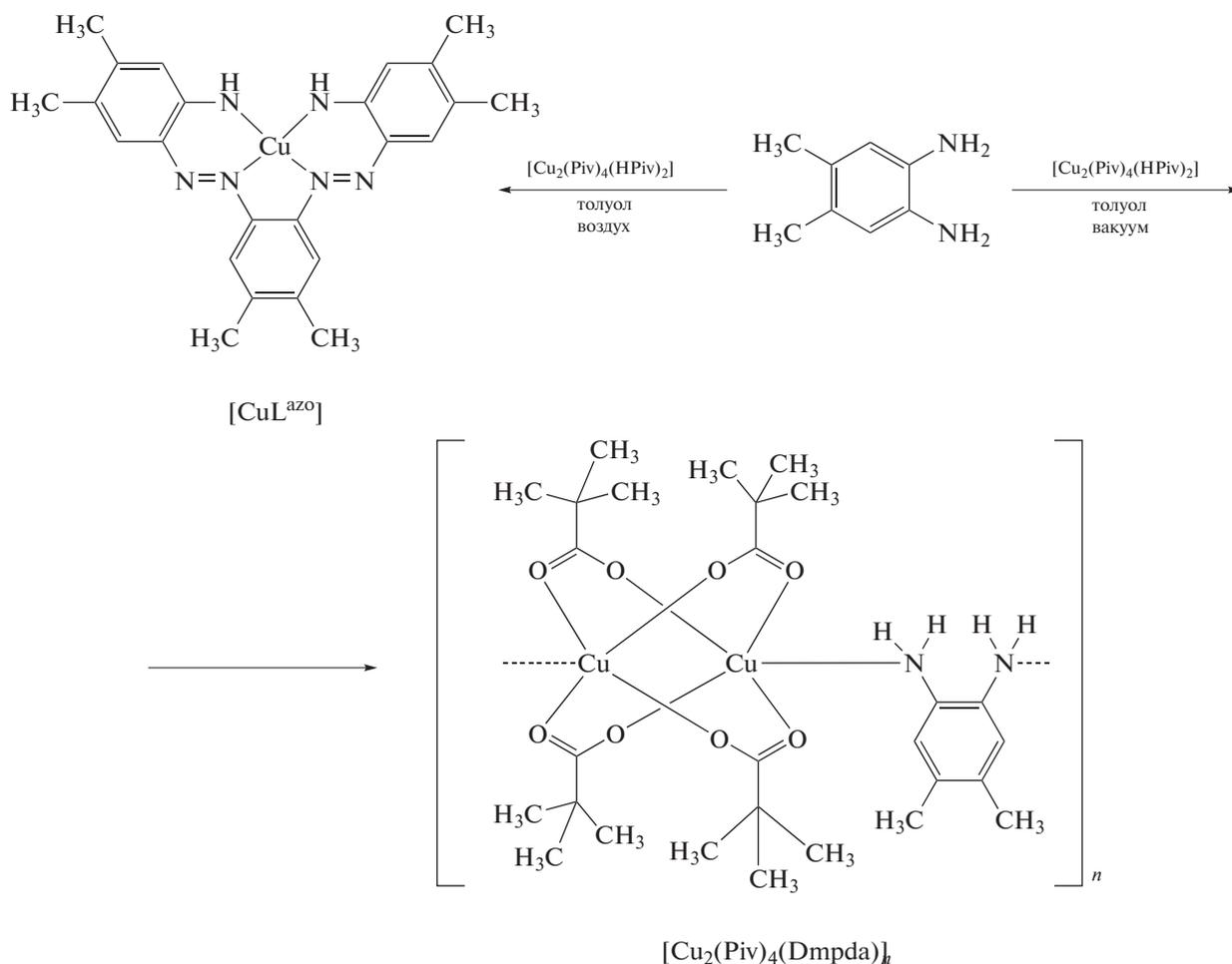
Измерения электрохимических потенциалов окисления и восстановления проводили с помощью потенциостата AutoLab PGSTAT100N. Вольтамперограммы снимали на фоне 0.05 М *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в DMF при 20°C в электрохимической ячейке объемом 8 мл. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на стационарном платиновом электроде при различных скоростях развертки потенциала. Вспомогательным электродом служила Pt-проволока. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (потенциал относительно Fc/Fc<sup>+</sup> = –0.53 В в ДМФА). Измеренные значения потенциалов пересчитывали с учетом омических потерь.

Для приготовления углеродной пасты брали 10 мг графитового порошка марки Vulcan и сме-

шивали в гранатовой ступке с 10 мг додецил(три-*tert*-бутил)фосфонилтетрафторбората. После тщательного перемешивания компонентов до однородной пасты, добавляли в пасту 6 мг электрохимически активного вещества (II), смесь снова тщательно перемешивали и собирали в тефлоновую трубку диаметром 1.5 мм. Углеродную пасту в трубке уплотняли медной проволокой, после чего медную проволоку оставляли в трубке. Полученный пастовый углеродный электрод опускали в раствор фонового электролита (0.15 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN) в электрохимической ячейке и использовали в качестве рабочего электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие Dmpda с пивалатом меди(II) в толуоле в присутствии кислорода воздуха привело, как и ожидалось, к окислительному дегидрированию лиганда. Однако в случае комплекса меди наблюдается необычный процесс, в котором дегидрирование сопровождается конденсацией трех молекул диамина, приводящей к образованию 4,5-диметил-1,2-фенилен-*бис*(диазо-1,2-диил)*бис*(3,4-диметиланилин)ового лиганда (H<sub>2</sub>L<sup>azo</sup>), хелатирующего ион Cu(II) в новом комплексе [CuL<sup>azo</sup>] (схема 2).



Реакционная способность Dmpda по отношению к комплексу [Cu<sub>2</sub>(Piv)<sub>4</sub>(HPiv)<sub>2</sub>]

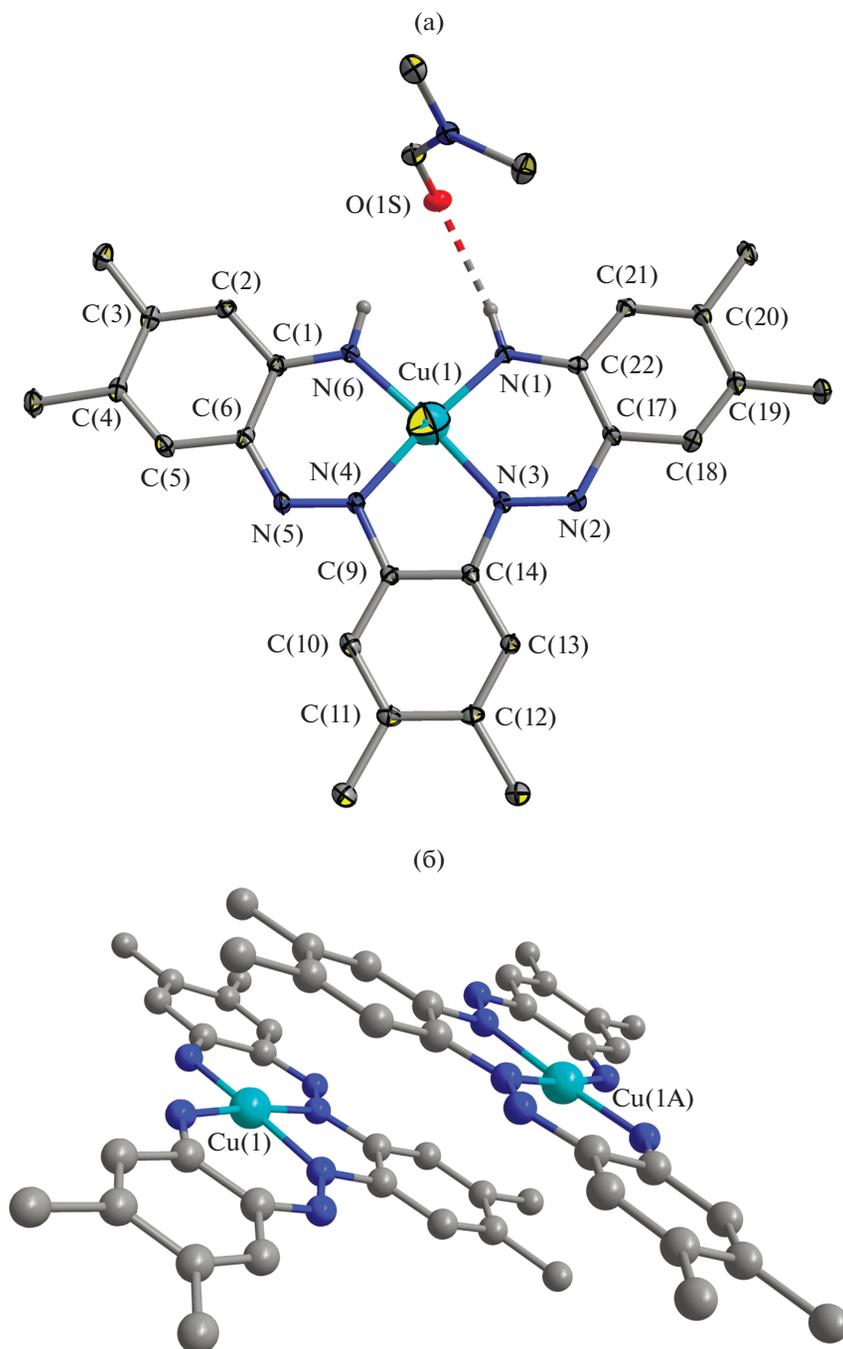
**Схема 2.**

Заметим, что синтез подобного рода органических диазосоединений – нетривиальная задача [28–30] и представляет самостоятельный научный интерес, поскольку эти соединения являются прекурсорами азобензофанов – перспективного класса (хиро)оптических переключателей [28, 31–35]. Так, в [28] было показано, что подобные диаминобисазобензолы можно синтезировать исходя из *o*-фенилендиаминa лишь с использованием многостадийных схем.

Иной результат был получен нами при проведении этой реакции в толуоле в условиях предварительного вакуумирования реакционного раствора в течение 15–20 с (реальное остаточное давление в реакционном сосуде Шленка не измерялось) с целью удаления возможных окислителей из реакционной атмосферы (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Оказалось, что в этом случае окислительное дегидрирование не происходит и формируется координационный полимер II, в котором исходный диамин выполняет мостиковую функцию, связывая биядерные тетрапивалатные металлофрагменты с атомами

меди(II) с образованием цепочечной 1D-архитектуры.

Структура соединения I · DMF приведена на рис. 1. Дважды депротонированная молекула 4,5-диметил-1,2-фенилен-*бис*(диазо-1,2-диил)*бис*(3,4-диметиланилина), выступающая в качестве тетраденатного лиганда, замыкает с атомом меди один пяти- и два шестичленных хелатных цикла. Центральный атом металла находится в искаженном плоско-квадратном окружении четырех атомов азота (атом Cu(1) выходит из плоскости N(1)N(3)N(4)N(6) на 0.062(2) Å). Основные длины связей и углы приведены в табл. 2. Анализ кристаллической упаковки комплекса I · DMF показал, что между атомом H(1A) и атомом O сольватной молекулы DMF образуется H-связь: (N(1)···O(1S) 3.038, H(1A)···O(1S) 2.20 Å, угол N(1)–H···O(1S) 159.1° (рис. 1a)). Также выявлены межмолекулярные взаимодействия между двумя молекулами комплекса (Cu(1)···C(12A) 3.324(4), C(13)···N(4A) 3.467(5) Å; симметрия индекса: (A) –x – 2, –y – 2, –z), в результате чего образуется



**Рис. 1.** Молекулярная структура (а) и фрагмент упаковки (б) молекул комплекса I · DMF в кристалле (термические эллипсоиды с вероятностью 30% (а); атомы Н не показаны).

супрамолекулярный димер с расстоянием  $\text{Cu}(1)\cdots\text{Cu}(1\text{A})$  5.8207(7) Å (рис. 16).

Наиболее интересной структурной особенностью комплекса I · DMF является наличие двух пар связей C(2)–C(3), C(4)–C(5) и C(18)–C(19), C(20)–C(21), которые заметно укорочены по сравнению с характерными значениями для ароматических C–C связей [36]. Анализ литератур-

ных данных [37–45] показывает, что подобная альтернатива связей типична для азоккомплексов меди и других переходных металлов [46]. Авторами [45], на основании данных PCA моноядерного комплекса меди(II) с производным 2,2'-дигидроксиазобензола и пиридином, сделано заключение о том, что наблюдаемая альтернатива связей обусловлена сопряжением ароматических колец с азогруппой, которая вызывает перераспреде-

ние электронной плотности во всей молекуле. Наблюдаемое в соединении  $I \cdot DMF$  распределение длин связей  $N(2)-C(17)$ ,  $N(2)-N(3)$  и  $N(3)-C(14)$ ,  $(N(5)-C(6)$ ,  $N(4)-N(5)$  и  $N(4)-C(9))$  согласуется с данными [45] и других исследований [46]. Формально для соединения  $I \cdot DMF$  нельзя было исключить образования бензосемихинондииминовой формы лиганда, которая реализуется в процессе окисления *орто*-фенилендиаминов при взаимодействии с солями *d*-металлов, поскольку в этом случае также должно наблюдаться перераспределение электронной плотности в образующихся металлоциклах [13].

Хотя вероятность существования возможного электромера  $[CuL^{azo-ibsq}]$  (**Ia**) представлялась нам весьма малой, формально данные РСА однозначно не исключали его реализации в этой структуре (схема 3). Принимая во внимание результаты [47], свидетельствующие о том, что для идентификации электронной структуры редокс-активных лигандов структурный критерий должен применяться с осторожностью, с целью выяснения причин необычных геометрических характеристик  $[CuL^{azo}]$  нами проведено квантово-химическое исследование.

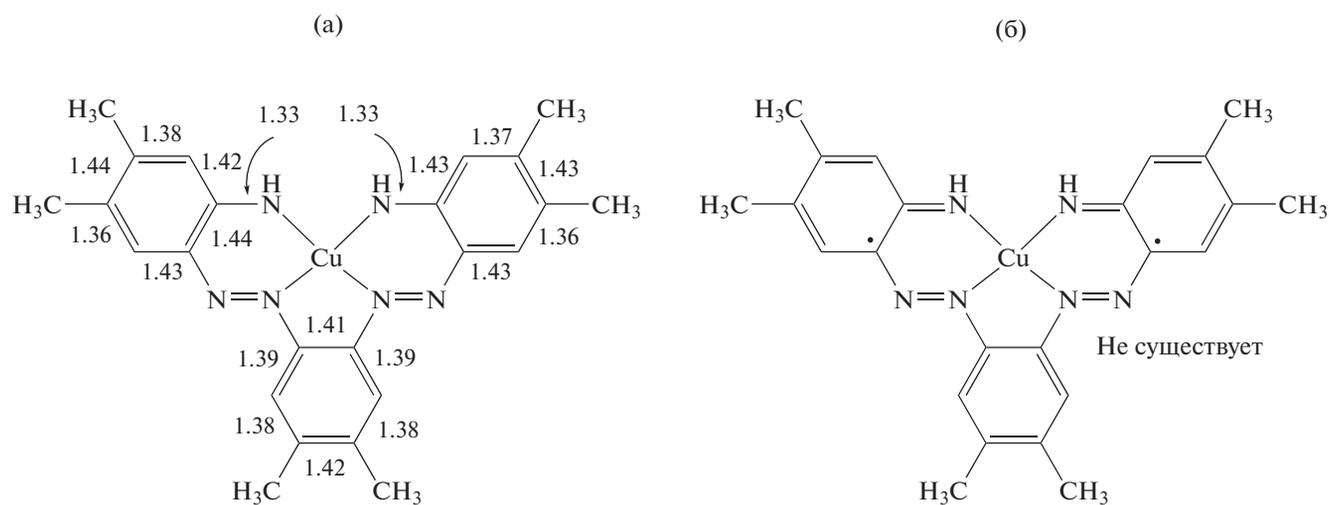


Иллюстрация длин связей в комплексе  $I \cdot DMF$  (а) и гипотетическая структура электромера  $[CuL^{azo-ibsq}]$  (б)

Схема 3.

Как показали результаты расчетов, оптимизированная геометрия комплекса **I** хорошо согласуется с данными РСА (рис. 2а). Поиск электромера, содержащего два неспаренных электрона на лиганде, привел к структуре (рис. 2б), дестабилизированной относительно основного состояния более чем на 33 ккал/моль. Вычисленная разность энергий свидетельствует о нереализуемости данного состояния комплекса.

Найденное в молекуле **I** распределение спиновой плотности указывает на локализацию значительной ее части на металле (0.49). Это значение меньше наблюдаемых в моноядерных хелатных комплексах меди. Для объяснения полученного результата был произведен расчет модельных структур **III** и **IV**.

Как следует из приведенного на рис. 3 распределения спиновой плотности, основной причиной пониженного значения этой величины на атоме меди является атом азота, не связанный с атомом металла, который оттягивает на себя часть спиновой плотности. Замена этого атома

(азота) на  $CH$  группу приводит к типичному значению в комплексах меди — 0.57. Таким образом, результаты расчетов подтверждают, что бензосемихинондииминная форма комплекса **Ia** не реализуется, а необычное для ароматических систем распределение длин связей вызвано наличием азогруппы.

Соединение **II** представляет собой координационный 1D-полимер, в котором тетракарбоксилатные фрагменты  $\{Cu_2(Piv)_4\}$  связаны в цепь мостиковыми молекулами **Dmpda** (рис. 4).

Длины связей  $C(11)-C(12)$  и  $C(12)-C(13)$  незначительно (0.01–0.02 Å) укорочены, связь  $C(11)-N(1)$  удлинена на 0.04 Å, а  $C(13)-C(14)$  не претерпевает изменений по сравнению с аналогичными значениями в исходной молекуле **Dmpda** [48, 49]. Геометрия фрагмента  $\{Cu_2(Piv)_4\}$  практически не меняется по сравнению с таковой в исходном соединении  $[Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2]$  [19]. Каждый атом меди находится в окружении четырех атомов кислорода от четырех карбоксилатных групп. Связывание с атомом  $N(1)$  ( $Cu(1)-N(1)$  2.226(3) Å) ами-

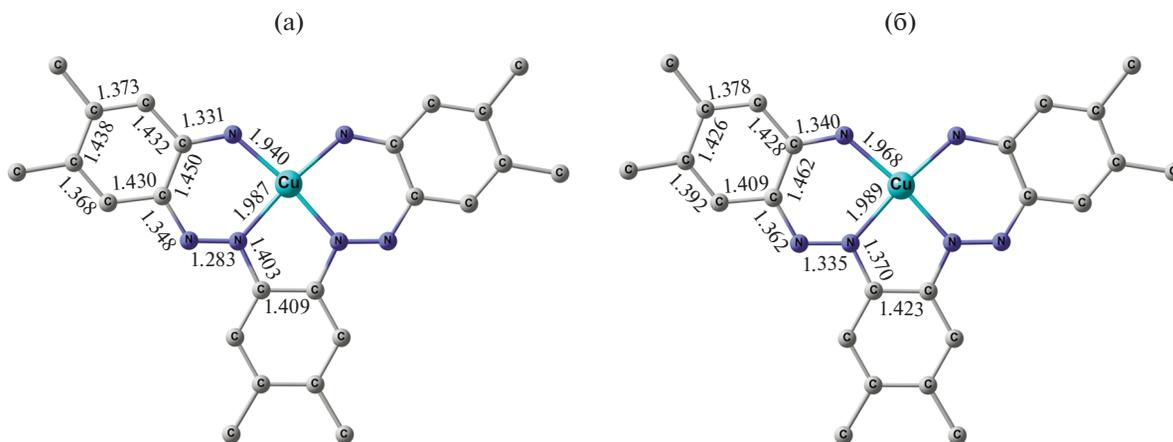


Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплекса I (а) и электромера Ia (б), вычисленная методом B3LYP/6-311++G(d,p).

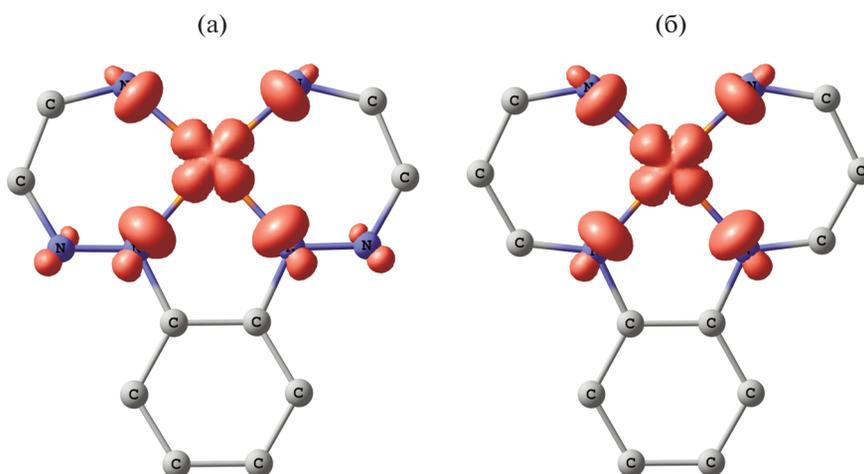


Рис. 3. Распределение спиновой плотности в модельных структурах III (а) и IV (б).

ногруппы дополняет координационный полиэдр меди до искаженной квадратной пирамиды. Атомы O(1), O(2A), O(3A) и O(4) находятся практически в одной плоскости. Выход атома Cu(1) из этой плоскости составляет 0.188(3) Å.

Спектр ЭПР порошка соединения I представляет собой несимметричную одиночную линию со средним  $g$ -фактором 2.058 (рис. 5а).

Спектр ЭПР I в растворе хлороформа при комнатной температуре (рис. 5б) описывается изотропным спиновым гамильтонианом (СГ) иона меди  $S = 1/2$  с зеемановским и сверхтонким взаимодействием с ядерным спином меди  $I = 3/2$ , а также с дополнительным сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами  $I_a = 1$  двух пар эквивалентных азотов

$$\hat{H} = g\beta HS + A^0 IS + g\beta \sum_{\alpha} a_{\alpha}^0 I_{\alpha} S, \quad (1)$$

где  $g$  – усредненная компонента  $g$ -тензора иона меди,  $A^0$  – усредненная компонента СТС-тензора иона меди, выраженная в  $\text{см}^{-1}$ ,  $a^0$  – усредненная компонента ДСТС-тензора азота, выраженная в гауссах,  $S = 1/2$ .

Параметры спектра ЭПР находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки

$$F = \sum_i (Y_i^T - Y_i^E)^2 / N. \quad (2)$$

Здесь  $Y_i^E$  – массив экспериментальных значений интенсивности сигнала ЭПР с постоянным ша-

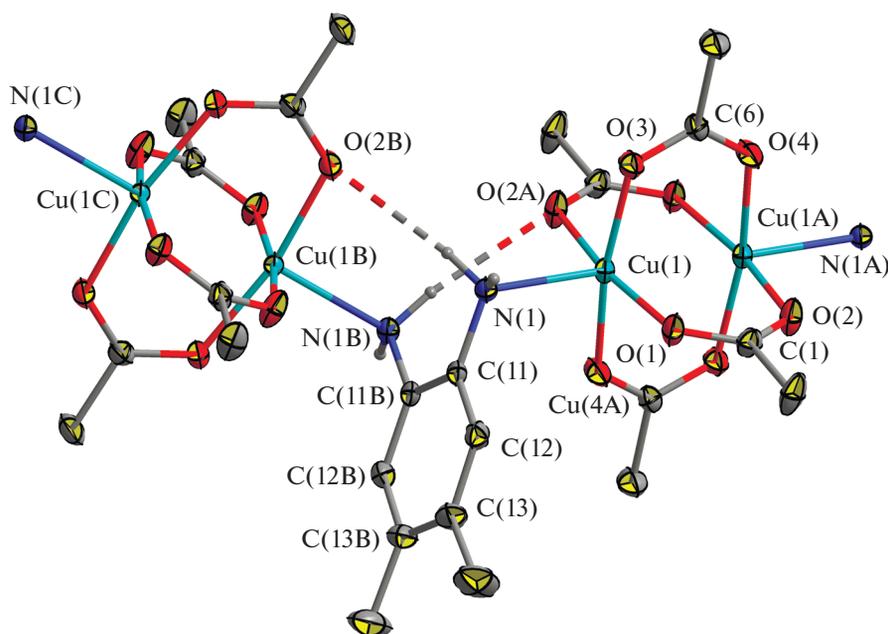


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепи комплекса II (термические эллипсоиды с вероятностью 30%; атомы Н при атомах углерода и метильные группы при *tert*-бутильных группах не показаны).

гом по магнитному полю  $H$ ,  $Y_i^T$  – теоретические значения при тех же значениях поля  $H$ ,  $N$  – число точек. Теоретические спектры строили способом, описанным в [50]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса [51]. В соответствии с теорией релаксации [52] ширину линий задавали выражением

$$\sigma = \alpha + \beta m_l + \gamma m_l^2, \quad (3)$$

где  $m_l$  – проекция ядерного спина на направление магнитного поля,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – параметры уширения. В ходе минимизации варьировали  $g$ -фактор, константы СТС и ДСТС, ширины и формы линий.

Таким образом, данные ЭПР полностью подтверждают теоретические расчеты и выводы об отсутствии в комплексе I бензосемихинондииминной формы лиганда, содержащей неспаренные электроны.

Спектр ЭПР соединения II (рис. 6) имеет вид, характерный для комплекса с полным спином  $S=1$ , если величина расщепления в нулевом поле  $D$  практически совпадает с частотой  $h\nu$ . Спиновой гамильтониан в рассматриваемом случае имеет вид

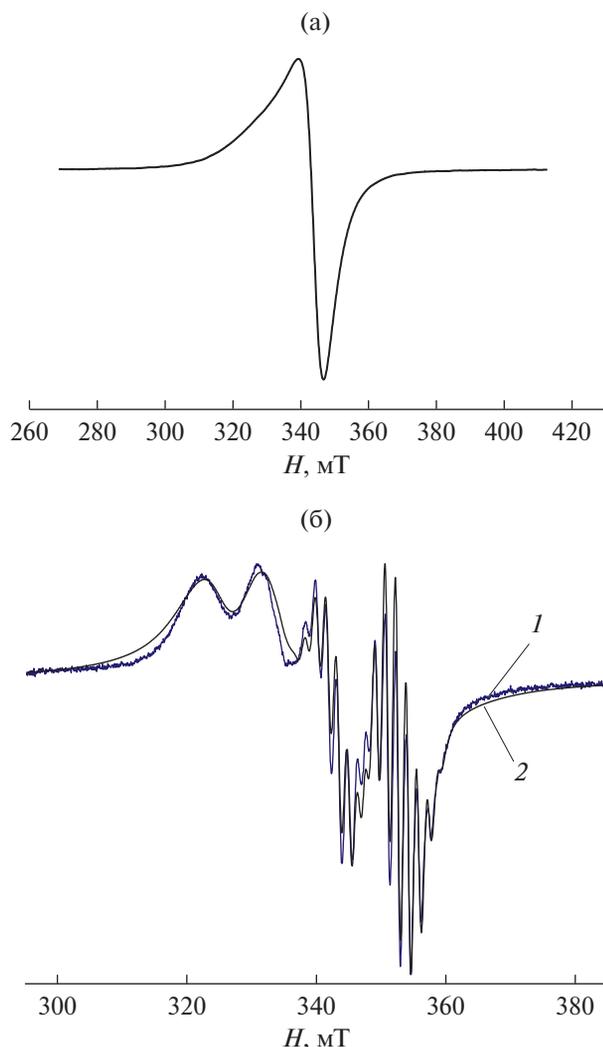
$$\hat{H} = g_{\perp} \beta (S_x H_x + S_y H_y) + g_z \beta H_z S_z + D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} (S+1) S \right), \quad (4)$$

где  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$  – оператор полного спина димера  $S=1$ ,  $S_x, S_y, S_z$  – проекции оператора полного спина на оси  $x, y, z$  соответственно,  $D$  – начальное расщепление (оператор тонкой структуры),  $g_z, g_{\perp}$  – параллельная и перпендикулярная компоненты  $g$ -тензора.

Численные расчеты резонансных полей СГ (2) для построения теоретического спектра проводили с помощью метода Белфорда [53].

Теоретический спектр удовлетворительно воспроизводит экспериментальный при параметрах СГ (2):  $D = 0.3354 \text{ см}^{-1}$ ;  $g_z = 2.31$ ;  $g_{\perp} = 2.041$ .

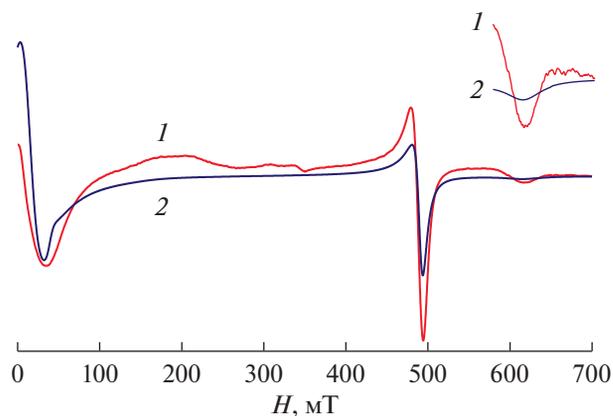
Зависимость  $\chi T(T)$  для I представлена на рис. 7а. При 300 К значение  $\mu_{\text{эфф}} (\chi T)$  составляет  $1.99 \mu_B$  ( $0.50 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ), что несколько выше теоретического  $1.73 \mu_B$  ( $0.37 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ) для одного иона меди(II) ( $d^9, {}^2D_{5/2}, S = 1/2$ ) с  $g$ -фактором, равным 2. При понижении температуры до 40 К значение  $\mu_{\text{эфф}}$  практически не меняется, после чего немного уменьшается до  $1.42 \mu_B$  ( $\chi T = 0.25 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ) при 2 К. Это, вероятно, указывает на появление слабых межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между спинами парамагнитных центров. Согласно данным РСА, в структуре I можно выделить пары молекул с достаточно короткими расстояниями  $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1A)$  ( $5.821 \text{ \AA}$ ) (рис. 16), поэтому для анализа зависимости  $\chi T(T)$  использовали модель обменно-связанных димеров (гамильтониан  $H = -$



**Рис. 5.** Спектр ЭПР комплекса I: а – порошок; б – в  $\text{CHCl}_3$ ; эксперимент (1), теоретический спектр с параметрами СГ (1):  $g = 2.074$ ,  $A^0(\text{Cu}) = 0.0086 \text{ см}^{-1}$ ,  $a^0(N1) = 15.971 \text{ Гс}$ ,  $a^0(N2) = 15.968 \text{ Гс}$  (2).

$2J(S_1S_2)$ ). Оптимальные значения  $g$ -фактора и параметра обменного взаимодействия ( $J$ ) составляют  $2.06 (\pm 0.01)$  и  $0.98 (\pm 0.02) \text{ см}^{-1}$ . Вычисленное значение  $g$ -фактора согласуется с экспериментальным (2.058), определенным методом ЭПР спектроскопии для твердого образца.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости II в интервале 2–300 К выявило наличие магнитных взаимодействий антиферромагнитного типа (рис. 7б). Значения  $\mu_{\text{эфф}}(\chi T)$  II при 300 К равны  $2.12 \mu_B$  ( $0.56 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ). Полученное значение заметно меньше теоретической величины для двух невзаимодействующих ионов  $\text{Cu}^{2+}$   $\mu_{\text{теор}} = 2.44 \mu_B$  ( $\chi_{\text{теор}} T = 2.02 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ) [24]. Подобное отклонение объясняется наличием достаточно сильных взаимодействий антифер-



**Рис. 6.** Спектр ЭПР координационного полимера II: эксперимент (1), теория (2).

ромагнитного характера. При понижении температуры до 2 К значение  $\mu_{\text{эфф}}(\chi T)$  уменьшается до  $0.17 \mu_B$  ( $0.003 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ). С целью определения величины обменного взаимодействия проведена аппроксимация экспериментальных данных  $\chi T(T)$  во всем температурном интервале уравнением Ван-Флека для случая  $S_1 = S_2 = 1/2$  с учетом наличия невзаимодействующих парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Параметры наилучшего приближения теоретической зависимости к экспериментальным данным ( $g = 2.33 \pm 0.01$ ,  $J = -189.0 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ ) согласуются с данными литературы для подобных би-ядерных комплексов [54]. Доля невзаимодействующих парамагнитных центров не превышает 1%.

Электрохимическое исследование комплекса I оказалось весьма информативным в плане выбора между относительным вкладом двух структур, приведенных на схеме 3. Исследование комплекса I методом ЦВА проводили в DMF на фоне  $0.05 \text{ М Вu}_4\text{NBF}_4$ . Полученные вольтамперные кривые приведены на рис. 8.

В анодной области потенциалов можно наблюдать два пика (рис. 8а). Первый пик (А) квазиобратим и соответствует процессу одноэлектронного окисления. По-видимому, при данном потенциале происходит обратимый переход  $\text{Cu}^{2+/3+}$  без изменений в строении координационного окружения. Второй пик (В) необратим и соответствует двухэлектронному окислению комплекса, образовавшегося после переноса первого электрона. Увеличение скорости развертки потенциала до 1 В/с не приводит к появлению обратного пика на кривой ЦВА, что свидетельствует о реализации быстрой химической стадии, сопровождающей перенос электрона. Возможная схема превращений, происходящих при электроокислении соединения I, показана на схеме 4.

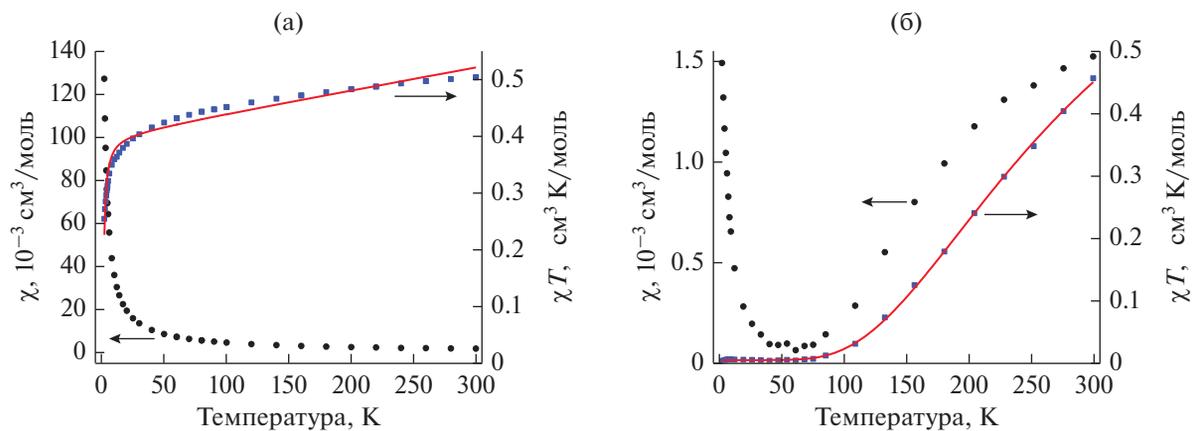


Рис. 7. Температурные зависимости  $\chi$  (○) и  $\chi T$  (□) соединений I (а) и II (б). Линии – теоретические кривые.

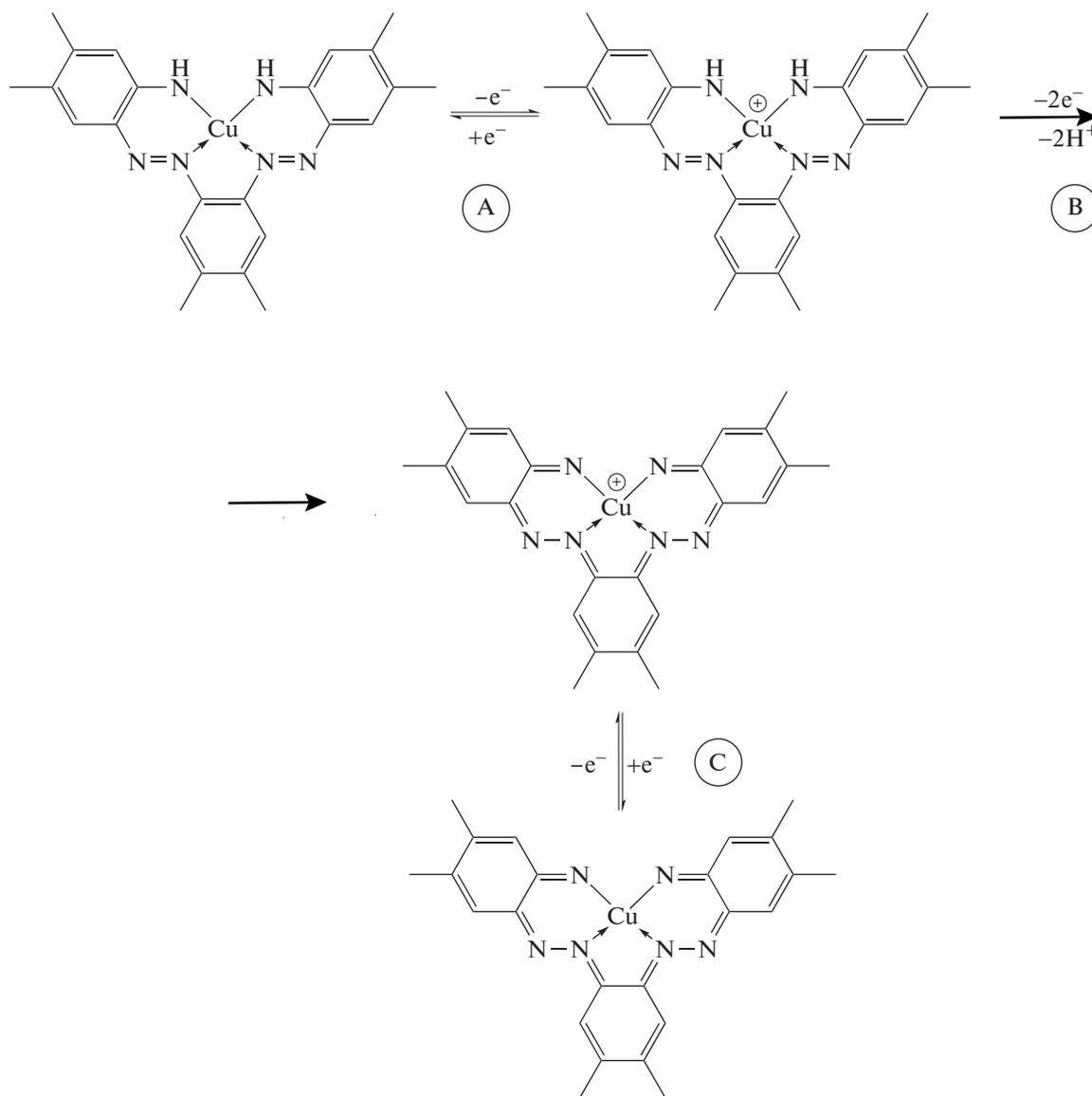


Схема 4.

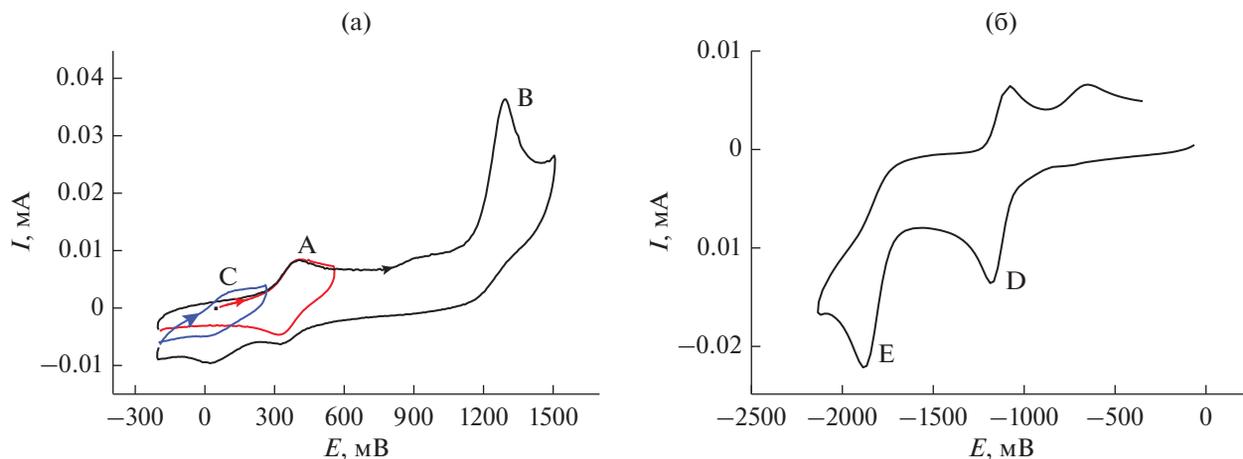


Рис. 8. Кривые ЦВА, наблюдаемые при окислении (а) и восстановлении (б) соединения I (0.05 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , DMF, 100 мВ/с, Pt).

Дальнейшее окисление монокатионного комплекса Cu(III) протекает по лиганду и сопровождается депротонированием, приводя к весьма устойчивой бис-имино-орто-хиноидной структуре. Об этом свидетельствует появление новой обратимой редокс-пары (C) с  $E_{1/2} = 52$  мВ, не наблюдавшейся при первоначальном сканировании в анодной области потенциалов.

В случае, если бы указанный комплекс описывался гипотетической бирадикальной структурой  $[\text{CuL}^{\text{azo-ibsq}}]$  (Ia), представленной на схеме 3 (либо относительный вклад этой формы был бы достаточно существенным), можно было бы ожидать очень легкого окисления при потенциалах вблизи нуля (относительно Ag/AgCl/KCl), характерного для комплексов  $\text{Cu}^0$ . Этого не наблюдается – комплекс окисляется при достаточно высоких анодных потенциалах, свойственных редокс-переходу  $\text{Cu}^{2+/3+}$ . Таким образом, хиноидная бензо-

семихинондииминовая структура Ia реализуется не в нейтральной форме, а только при глубоком окислении комплекса.

В катодной области на кривой ЦВА присутствуют два пика (рис. 8б). Первый пик (D) соответствует обратимому одноэлектронному восстановлению, при этом существенный вклад в НСМО комплекса может вносить и центральный ион меди (переход  $\text{Cu}^{2+/+}$ ), и лиганд. Однако перенос второго электрона сопровождается реорганизацией структуры, что четко видно из необратимого характера редокс-перехода E (схема 5). Потенциал редокс-перехода E близок к потенциалу восстановления азобензола ( $-1.3$  В относительно Ag/AgCl/KCl [55]). Это свидетельствует о том, что образующаяся при восстановлении структура наиболее адекватно описывается как комплекс Cu(II) с дианионным лигандом. Возможная схема превращений, происходящих при электровосстановлении соединения I, показана на схеме 5.

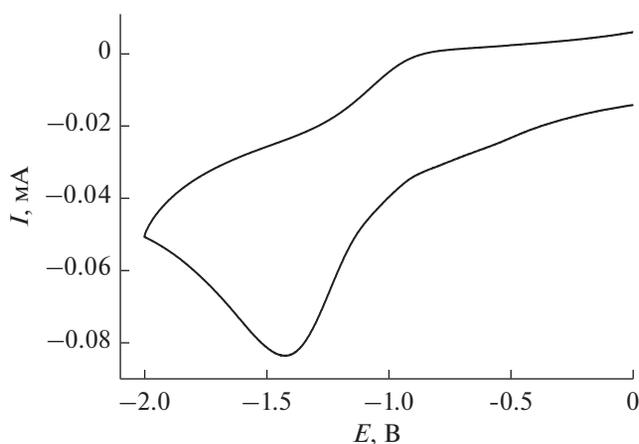


Рис. 9. Восстановление координационного полимера II в составе пастового электрода (0.05 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 50 мВ/с).

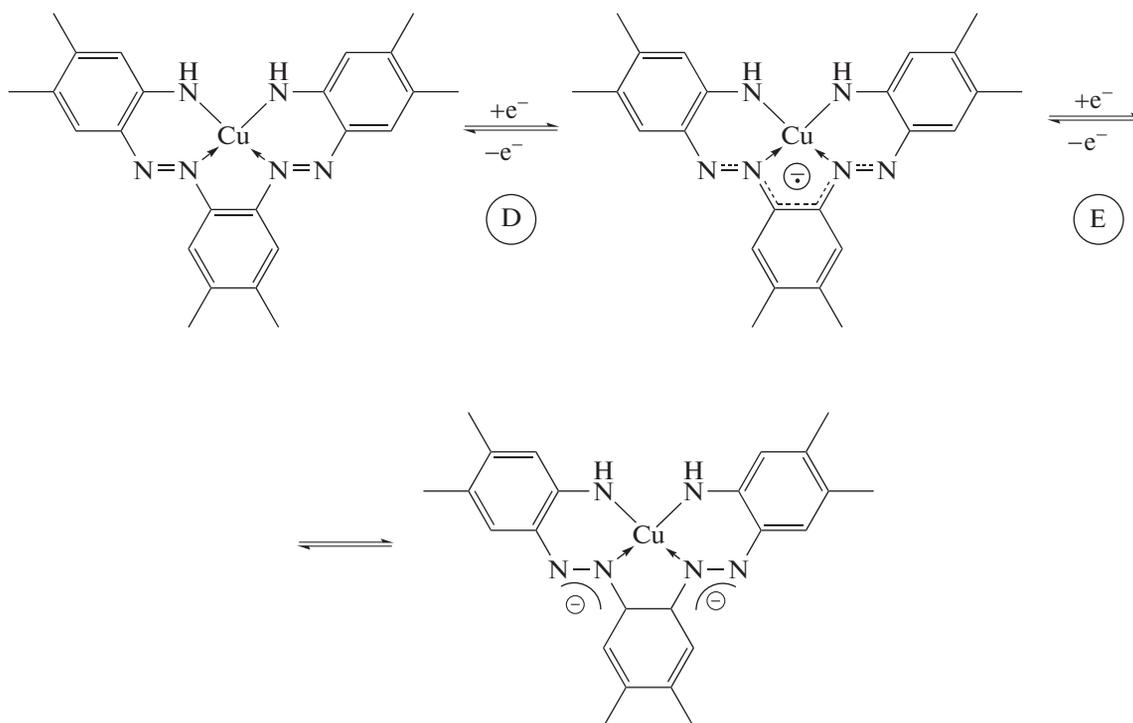


Схема 5.

Деструкции комплекса с образованием  $\text{Cu}^0$  не наблюдается, о чем свидетельствует отсутствие характерного адсорбционного пика окисления  $\text{Cu}^0$  на электроде [56]. Это еще одно свидетельство того, что в дважды восстановленной форме отрицательный заряд локализован на лиганде. Предложенная схема согласуется с литературными данными. В [57, 58] описаны комплексы состава  $[\text{CuL}_2]$  с 2-фенилазопиридином [57] или 2-(арилазо)пиримидином [58]. Авторы также наблюдали восстановление азоиминной группы в лиганде.

Электрохимическое исследование полимерного комплекса II было проведено путем введения исследуемого вещества в состав пастового углеродного электрода [59], поскольку при растворении в DMF полимерная структура II разрушается. Главной особенностью изготовленного нами пастового электрода является использование ионной жидкости (додецил(три-*трет*-бутил)фосфонилтетрафторбората) в качестве связывающего компонента. Использование проводящей ионной жидкости позволяет увеличить относительную массовую долю исследуемого электроактивного вещества в пасте до 25% и, следовательно, увеличить токи редокс-переходов, тем самым улучшая соотношение сигнал–шум. Для сравнения при использовании таких “традиционных” связывающих компонентов, как силиконовое масло, доля электроактивного вещества, как правило, составляет ~5% [60]. Это позволило определить по-

тенциал редокс-перехода  $\text{Cu}^{2+/+}$  для данного полимерного комплекса ( $E = -1.29$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ) (рис. 9); полученное значение согласуется с данными для мостиковых биядерных пивалатных комплексов с металлоостовом  $\{\text{Cu}_2(\text{Piv})_4\}$  [61]. Небольшие различия в потенциалах редокс-переходов обусловлены варьированием донорных свойств аксиальных азотсодержащих лигандов.

Таким образом, взаимодействием Dmpda с комплексом  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$  нами осуществлен одностадийный синтез комплекса Cu(II) с труднодоступным симметричным *бис*-азолигандом. Совокупностью методов РСА, ЭПР, SQUID-магнетометрии, электрохимическими и квантово-химическими исследованиями однозначно установлено, что в комплексе  $[\text{CuL}^{\text{azo}}$  (I) реализуется аминная и не реализуется *бис*-дииминосемихиноновая бирадикальная редокс-форма лиганда. Наблюдаемая, по данным РСА, близость длин связей органической части молекул I и гипотетического электромера  $[\text{CuL}^{\text{azo-ibsq}}$  (Ia) однозначно объяснена перераспределением электронной плотности, вызванным наличием азогруппы. В дополнение к этим результатам, мы показали, что в той же самой реакционной смеси при пониженном давлении воздуха образуется координационный полимер  $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{Dmpda})]_n$  (II), в котором молекулы Dmpda выполняют мостиковую функцию. Этот результат доказывает необходимость аэробных условий для протекания каталитиче-

ских превращений, приводящих к получению I, что полностью согласуется с результатами предшествующих исследований в области аэробных медь-катализируемых органических реакций [62, 63].

РСА и элементный анализ, исследование полученных соединений методом спектроскопии ЭПР, а также магнетохимические измерения соединения II выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00176).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balch A.L., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 5201.
- Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 551. P. 171.
- Sidorov A.A., Danilov P.V., Nefedov S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. P. 846.
- Fomina I.G., Talismanov S.S., Sidorov A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50. P. 515.
- Herebian D., Bothe E., Neese F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 9116.
- Khusniyarov M.M., Harms K., Burghaus O. et al. // Dalton Trans. 2008. P. 1355.
- Stokes F.A., Kloo L., Lv Y. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 11298.
- Mederos A., Dominguez S., Hernandez-Molina R. et al. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 193–195. P. 913.
- Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 291.
- Olivos Suarez A.I., Lyaskovskyy V., Reek J.N.H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 12510.
- Sidorov A.A., Fomina I.G., Nesterov V.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. № 3. P. 573.
- Leconte N., Ciccione J., Gellon G. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 1918.
- Ciccione J., Leconte N., Luneau D. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 649.
- Talisanova M.O., Fomina I.G., Sidorov A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 12. P. 2706.
- Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1581.
- Malkov A.E., Aleksandrov G.G., Ikorskii V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2001. V. 27. № 9. P. 636.
- Malkov A.E., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 3. P. 710.
- Eremenko I.L., Malkov A.E., Sidorov A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2003. V. 13. № 1. P. 10.
- Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 12. С. 1692.
- Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020.
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- Ракутин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб: Наука, 1994. 276 с.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09 (revision E.01). Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2013.
- Starikov A.G., Minyaev R.M., Minkin V.I. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009. V. 895. № 1–3. P. 138.
- Chemcraft. Version 1.7. 2013. <http://www.chemcraft-prog.com>.
- Reuter R., Hostettler N., Neuburger M., Wegner H.A. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 2009. P. 5647.
- Hamon F., Djedaini-Pilard F., Barbot F., Len C. // Tetrahedron. 2009. V. 65. P. 10105.
- Bellotto S., Reuter R., Heinis C., Wegner H.A. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 9826.
- Kang H.-M., Kim H.-Y., Jung J.-W., Cho C.-G. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 679.
- Mathews M., Tamaoki N. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11409.
- Takaishi K., Kawamoto M., Muranaka A., Uchiyama M. // Org. Lett. 2012. V. 14. № 13. P. 3252.
- Kerner L., Kickova A., Filo J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 8588.
- Lu J., Xia A., Zhou N. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 2324.
- Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
- Adams H., Bucknall R.M., Fenton D.E. et al. // Polyhedron. 1998. V. 17. № 23–24. P. 4169.
- Dhara P.K., Pramanik S., Lu T.-H. et al. // Polyhedron. 2004. V. 23. P. 2457.
- Jarvis J.A.J. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. № 9. P. 961.
- Benaouida M.A., Benosmane A., Bouguerria H. et al. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. P. m405.
- Abrahams B.F., Egan S.J., Robson R. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 14. P. 3535.
- Sarkar S., Dhara P.K., Nethaji M., Chattopadhyay P. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 5. P. 817.
- Tai W.-J., Li C.-H., Li C.-Y., Ko B.-T. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m1315.
- Burlov A.S., Uraev A.I., Lyssenko K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 9. P. 686. doi 10.1134/S1070328406090119
- Speier G., Csihony J., Whalen A.M., Pierpont C.G. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 3519.
- Burlov A.S., Uraev A.I., Matuev P.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 12. P. 904. doi 10.1134/S1070328408120063
- Bill E., Bothe E., Chaudhuri P. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 204.
- Ng S.W. // Acta Crystallogr. E. 2009. V. 65. P. o1069.
- Stibrany R.T., Potenza J.A. // CSD Commun. 2012. (Private Communication; refcode GOGWEG, CCDC 893911).

50. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
51. *Лебедев Я.С., Муромцев В.И.* ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. С. 25.
52. *Wilson R., Kivelson D.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 1. P. 154.
53. *Belford G.G., Belford R.L., Burkhalter J.F.* // J. Magn. Reson. 1973. V. 11. № 2. P. 251.
54. *Yakovenko A.V., Kolotilov S.V., Cador O. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 16. P. 2354.
55. *Uitley J. H. P., Nielsen M. F.* // Organic Electrochemistry / Ed. Lund H., Hammerich O. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001. P. 1227.
56. *McCann M., Cronin J.F., Devereux M. et al.* // Polyhedron. 1995. V. 14. № 23–24. P. 3617.
57. *Datta D., Chakravorty A.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 7. P. 1085.
58. *Santra P.K., Das D., Misra T.K. et al.* // Polyhedron. 1999. V. 18. № 14. P. 1909.
59. *McCreery R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2646.
60. *Khrizanforov M.N., Arkhipova D.M., Shekurov R.P. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. № 9. P. 2883.
61. *Fomina I., Dobrokhotova Zh., Aleksandrov G. et al.* // Polyhedron. 2010. V. 29. № 7. P. 1734.
62. *Zhang C., Jiao N.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2010. V. 49. № 35. P. 6174.
63. *Allen S.E., Walvoord R.R., Padilla-Salinas R., Kozłowski M.C.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 8. P. 6234.