

УДК 541.49+541.67+544.142.3

Авторы поздравляют академика И.Л. Еременко с 70-летним юбилеем

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II) С (4Z)-4-[(2-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН]-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-3-ОНОМ

© 2020 г. А. С. Бурлов^{1, *}, В. Г. Власенко², Т. В. Лифинцева³, М. С. Милутка¹, Ю. В. Кошкинко¹, А. И. Ураев¹, Д. А. Гарновский⁴, Ю. В. Русалев⁵, В. А. Лазаренко⁶, В. Н. Хрусталева^{7, 8}

¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

⁵Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия

⁶Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁷Российский университет Дружбы народов, Москва, Россия

⁸Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

Осуществлен синтез (4Z)-4-[(2-диэтиламиноэтиламино)метилен]-5-метил-2-фенилпиразол-3-она (HL) – продукта конденсации 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида с N,N-диэтилэтилендиамином – и его комплексов CuL₂ (I), Co(L)CH₃COO · CH₃OH · H₂O (II). Строение и состав полученных соединений установлены методами элементного анализа, ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии, PCA (CIF files CCDC № 1971770 (I) и 1971772 (II)). Бис-хелатный пятикоординационный комплекс I имеет искаженную тетрагонально-пирамидальную структуру, в монохелатном комплексе II реализуется искаженное октаэдрическое строение с монодентатным ацетат-анионом и молекулами метанола и воды.

Ключевые слова: металлокомплексы, магнитные свойства, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ИК и ЯМР ¹H

DOI: 10.31857/S0132344X20070014

Комплексы металлов азометиновых соединений, содержащих пиразолоновые фрагменты, привлекают постоянное внимание исследователей в связи с их широким спектром практически полезных свойств [1–3]. Эти соединения обладают разнообразной биологической активностью. В частности, пиразолсодержащие комплексы металлов обладают антиоксидантной активностью [4, 5], антибактериальными [4, 6–11], противотуберкулезными [12], антидиабетическими [13, 14], противоопухолевыми [11, 15–20] и антимикробными свойствами [6–8, 21]. Также пиразолоновые фрагменты присутствуют в ряде биологически активных природных алкалоидов, применяются в некоторых фармацевтических препаратах.

Пиразолсодержащие азосоединения используются в качестве красителей ткани и кожи [22–26]. Некоторые координационные соединения цинка с пиразолсодержащими лигандами проявляют фотолюминесцентные свойства и являются перспективными источниками синего света при создании электролюминесцентных устройств [27–31]. Комплексы меди, никеля, кобальта обладают интересными магнитными свойствами [32–37].

Комплексы меди(II) и железа(III) аминометиленовых и азопроизводных пиразола широко исследовались в аспекте моделирования активных центров типа T1 медьсодержащих белков и нитрилгидратазы [38–43].

В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования строения и свойств новых соединений: (4*Z*)-4-[(2-диэтиламиноэтил-амино)метил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-она (**HL**) – продукта конденсации 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида с *N,N*-диэтилэтилендиамином – и его комплексов CuL_2 (**I**) и $\text{Co(L)CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные *N,N*-диэтилэтилендиамин, моногидрат ацетата меди, тетрагидрат ацетата кобальта (Alfa Aesar). 5-Гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегид получали по методикам [44, 45].

Синтез лиганда HL. К раствору 2.02 г (10 ммоль) 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида в 20 мл метанола прибавляли раствор 1.16 г (10 ммоль) *N,N*-диэтилэтилендиамина в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч, отгоняли на ротационном испарителе метанол. Маслообразный остаток растворяли в 20 мл хлористого метилена и пропускали через слой силикагеля. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе и получали желто-коричневое масло. Выход 2.64 г (88%).

Найдено, %: C 68.32; H 7.80; N 18.61.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}$

вычислено, %: C 68.20; H 7.74; N 18.71.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3243 (NH), 2970 (CH_2), 1973, 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; δ , м.д.): 0.96 (т., $J = 7.0$ Гц, 6H, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.15 (с., 3H, CH_3), 2.47–2.48 (м., 2H, CH_2), 2.50–2.54 (м., 2H, CH_2), 2.59 (т., $J = 6.0$ Гц, 2H, CH_2), 3.46 (к., $J = 6.0$ Гц, 2H, CH_2), 7.04–7.09 (м., 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.31–7.38 (м., 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.92–7.96 (м., 2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.98–7.99 (м., 1H, CH-NH), 9.54–9.59 (м., 1H, NH).

Синтез комплексов I, II. К раствору 0.3 г (1 ммоль) лиганда HL в 10 мл метанола прибавляли, соответственно, раствор 0.10 г (0.5 ммоль) моногидрата ацетата меди или 0.245 г (0.5 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта в 10 мл метанола и 0.1 г (1 ммоль) триэтиламина. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие по охлаждению осадки комплексов I, II отфильтровывали, промывали метанолом (2 раза по 5 мл), перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол (1 : 2) и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при 150°C.

Bis{4-[(*E*)-2-диэтиламиноэтилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-олато}медь(II) (I):

коричневые кристаллы, выход 0.27 г (81%), $T_{\text{пл}} = 192\text{--}193^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 61.71; H 7.10; N 17.01; Cu 9.70.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}$

вычислено, %: C 61.65; H 7.00; N 16.92; Cu 9.59.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2972, 2919 (CH_2), 1623 (C=N). $\mu_{\text{эфф}} = 2.10 \mu_{\text{B}}$ (294 K).

Ацетато(аква,метанол){4-[(*E*)-2-диэтиламиноэтилиминометил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-олато}кобальт(II) (II): красно-коричневые кристаллы, выход 0.30 г (82%), $T_{\text{пл}} = 170\text{--}171^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 51.42; H 7.04; N 12.10; Co 12.73.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5\text{Co}$

вычислено, %: C 51.39; H 6.90; N 11.99; Co 12.61.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2971, 2916 (CH_2), 1638 (C=O), 1619 (C=N). $\mu_{\text{эфф}} = 4.72 \mu_{\text{B}}$ (294 K).

Элементный анализ на C, H, N выполняли на приборе Carlo Erba Instruments TCM 480. Анализ на металл проведен весовым методом. Температуру плавления измеряли на столике Кофлера.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги ядер ^1H приведены относительно остаточных сигналов дейтерорастворителя. ИК-спектры образцов регистрировали на приборе Varian 3100-FTIR Excalibur в области 4000–400 cm^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Магнитные измерения проводили на магнитометре Lakeshore VSM 7404. Кривые намагниченности измеряли при комнатной температуре в диапазон полей от –19 до 19 кЭ. На каждое измерение приходится не менее 210 точек с выдержкой 10 с на точку.

РСА. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для I, II измерены на синхротронной станции РСА НИЦ “Курчатовский институт”, используя двухкоординатный детектор Rayonix Sx 165CCD ($\lambda = 0.96990 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$, ϕ -сканирование с шагом 1.0°) [46]. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [47]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [48]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Структуры определены прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода гидроксильной группы молекулы метанола и молекулы воды

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
<i>M</i>	662.34	467.43
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
Размеры монокристалла, мм	0.03 × 0.03 × 0.12	0.20 × 0.20 × 0.20
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9.6938(19)	14.236(3)
<i>b</i> , Å	24.876(5)	17.581(4)
<i>c</i> , Å	13.726(3)	18.126(4)
β, град	95.26(3)	90
<i>V</i> , Å ³	3296.0(12)	4536.6(17)
<i>Z</i>	4	8
ρ(выч.), г см ⁻³	1.335	1.369
<i>F</i> (000)	1404	1976
μ, мм ⁻¹	1.617	1.828
θ _{max} , град	38.44	38.43
Количество измеренных отражений	32008	46599
Количество независимых отражений (<i>R</i> _{int})	6824 (0.084)	4706 (0.052)
Количество отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5166	4180
Количество уточняемых параметров	413	277
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.053, 0.126	0.044, 0.112
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все данные)	0.075, 0.145	0.051, 0.122
GOOF по <i>F</i> ²	1.031	1.009
Коэффициент экстинкции	0.0039(3)	0.0012(1)
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.818/0.939	0.700/0.700
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	0.757/−1.020	1.724/−0.531

в II выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$. Положения остальных атомов водорода в соединениях I, II рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”) и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных групп). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [49].

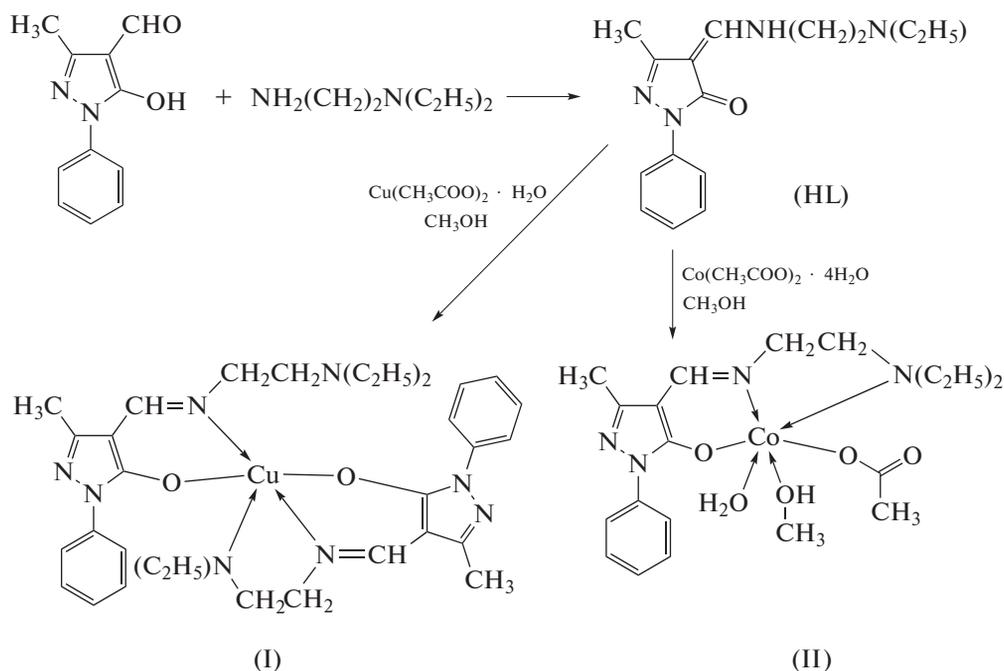
Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения для соединений I, II депонированы в Кембриджском банке структурных данных

(CCDC № 1971770, 1971772 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение ранее выполненных работ [27, 28, 30, 50, 51] по исследованию комплексов 3*d*-металлов с аминотиленовыми производными 5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида мы синтезировали новый лиганд HL и комплексы Cu(II) (I) и Co(II) (II) на его основе. Наличие в молекуле лиганда диэтиламиноэтильного фрагмента позволило предположить его возможный тридентатный характер и участие атома азота диэтиламиноэтильной группы в координации с металлом при получении хелатных комплексов.

Синтез HL и комплексов металлов I, II осуществляли по схеме:



Строение лиганда HL установлено методами спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и элементного анализа. Как известно из спектральных (ИК, ЯМР ^1H) данных и квантово-химических расчетов, для пиразолсодержащих лигандов возможна реализация как минимум четырех таутомерных форм [1, 50–54]. Однако для них наиболее предпочтительна кетоенаминная форма. Вывод о кетоенаминном строении HL следует из данных спектроскопии ИК, ЯМР ^1H . В ИК-спектре HL наблюдаются для этой таутомерной формы полосы поглощения при $3243 \text{ см}^{-1} \nu(\text{NH})$ и интенсивные полосы поглощения 1673 и 1660 см^{-1} , соответствующие колебаниям винилогической амидной группировки $\text{C}(\text{O})\text{—CH}=\text{NR}$ [55]. В спектре ЯМР ^1H HL наблюдаются сигналы протонов групп CHNH при $7.98\text{--}7.99$ м.д. и NH при $9.54\text{--}9.59$ м.д.

Согласно данным элементного анализа, комплексы I, II имеют различный состав — CuL_2 и $\text{Co(L)CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно. В ИК-спектрах комплексов I, II исчезают полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\nu(\text{NH})$ лиганда, и появляются интенсивные полосы поглощения при $1619\text{--}1623 \text{ см}^{-1} \nu(\text{CH}=\text{N})$. Для комплекса II наблюдается полоса поглощения при $1638 \text{ см}^{-1} \nu(\text{COO}^-)$. Такое спектральное поведение в области ИК-поглощения свидетельствует о том, что в реакциях комплексообразования с солями металлов HL выступает в депротонированной енаминой форме, как это было установлено ранее для аналогичных металлокомплексов [1–3, 36, 50, 51, 56].

Комплексы I, II парамагнитны. Значения $\mu_{\text{эфф}} = 2.10 \mu_{\text{B}}$ ($\text{M} = \text{Cu}$), $4.72 \mu_{\text{B}}$ ($\text{M} = \text{Co}$) не меняются с понижением температуры до 77.7 K , что свидетельствует об их мооядерном строении и отсутствии заметных межмолекулярных обменных взаимодействий в данных соединениях меди(II) (d^9 , $S = 1/2$) и высокоспинового кобальта(II) (d^7 , $S = 3/2$) в кристаллическом состоянии при температурах выше 77.7 K .

Кристаллическое строение комплексов I, II (рис. 1) установлено методом РСА. Катион меди(II) образует комплекс I с двумя депротонированными лигандами HL — CuL_2 , в котором один из органических лигандов является тридентатным (атом кислорода и оба атома азота азометинового фрагмента связаны с атомом металла), а второй — бидентатным (атом кислорода и имино-группа азометинового фрагмента связаны с атомом металла) (рис. 1а). Таким образом, атом меди в I находится в пятикоординированном окружении: координационный полиэдр лучше описывается как искаженная тетрагональная пирамида с аминогруппой тридентатного лиганда, расположенной в ее вершине. 5-Метил-2-фенилпиразол-3-олатный фрагмент обоих лигандов имеет уплощенное строение (среднеквадратичное отклонение атомов равно 0.043 и 0.068 \AA соответственно), которое стабилизируется как системой сопряженных связей, так и внутримолекулярной водородной связью $\text{C—H}\cdots\text{O}$ типа (табл. 2). Межплоскостной угол между указанными фрагментами составляет $59.06(4)^\circ$.

Атом меди выходит из плоскости основания тетрагональной пирамиды на $0.512(1) \text{ \AA}$ и нахо-

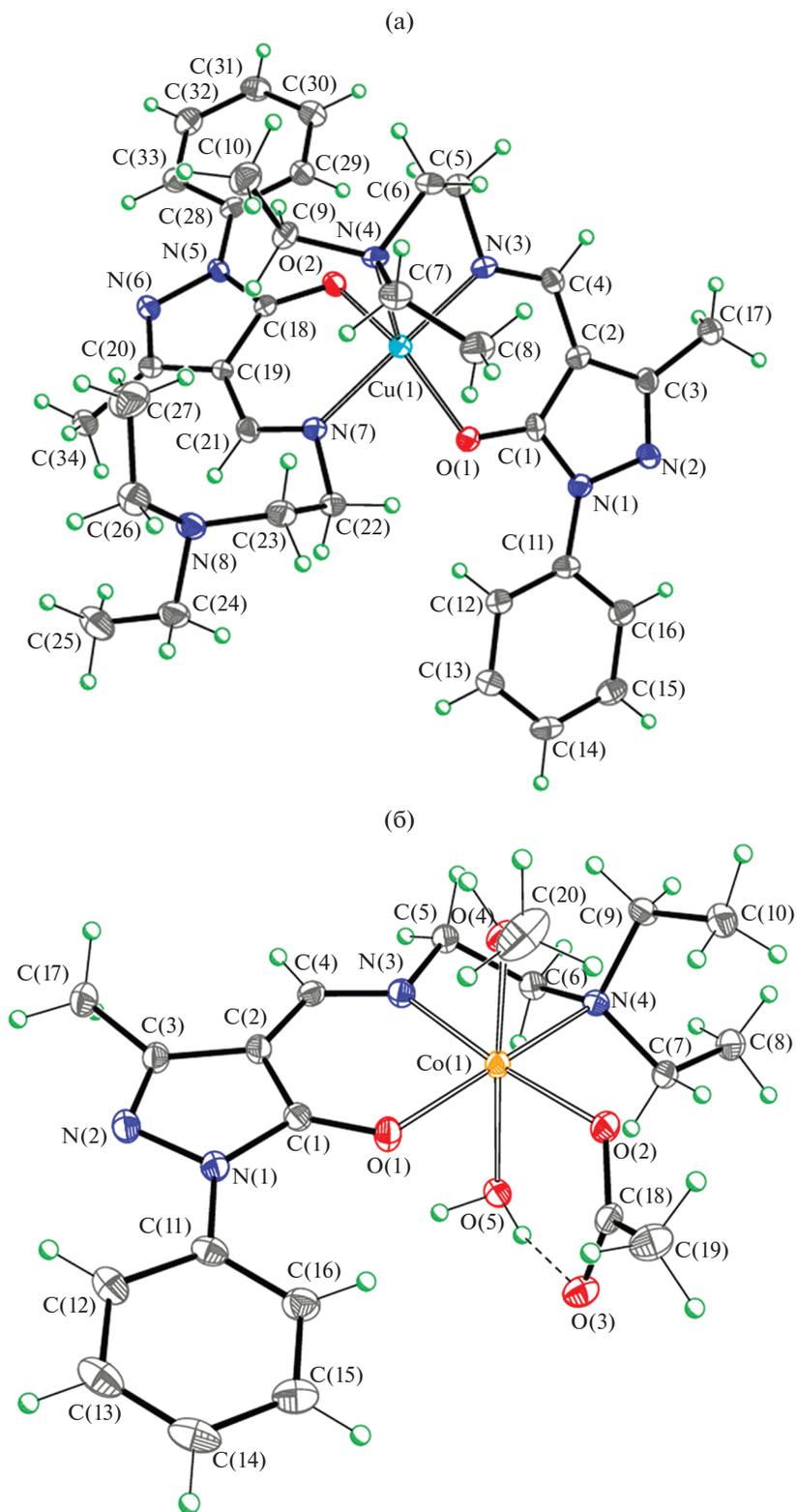


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса I (а) и II (б).

дятся практически в плоскостях 5-метил-2-фенилпиразол-3-олатных фрагментов обоих лигандов. Следовательно, шестичленные хелатные ме-

таллоциклы принимают плоскую конформацию. Пятичленный хелатный цикл имеет типичную конформацию конверта.

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структурах I, II*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град
	D–H	H...A	D...A	
I				
C(12)–H(12)...O(1)	0.95	2.24	2.896(3)	125
C(29)–H(29)...O(2)	0.95	2.27	2.915(4)	125
II				
O(4)–H(4A)...O(3) ^a	0.91	1.73	2.633(2)	175
O(5)–H(5C)...N(2) ^b	0.91	1.96	2.863(2)	168
O(5)–H(5D)...O(3)	0.92	1.84	2.734(2)	163
C(7)–H(7A)...O(5)	0.99	2.40	3.045(3)	122
C(16)–H(16)...O(1)	0.95	2.24	2.885(3)	124

* Операции симметрии для генерации кристаллографически эквивалентных атомов: ^a $x + 1/2, y, -z + 1/2$; ^b $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

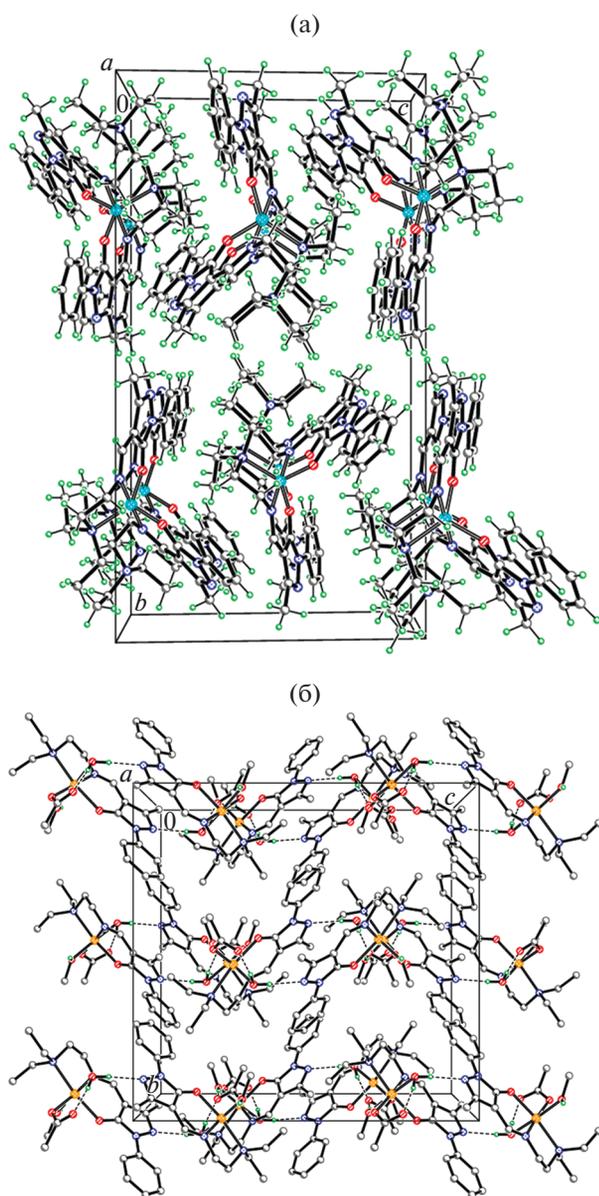


Рис. 2. Кристаллическая структура комплекса I (а) и II (б).

Расстояния Cu–O (2.009(2) и 2.144(2) Å) и Cu–N_{имин} (1.971(2) и 2.006(2) Å) в основании координационной пирамиды имеют близкие значения, в то время как связь Cu–N_{амин} (2.246(2) Å) с аминогруппой в ее вершине длиннее.

В кристалле молекулы комплекса I образуют стопки вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2а). При такой упаковке самое короткое расстояние между атомами углерода соседних молекул I составляет C(25)...C(28) ($1 + x, y, z$) 3.509(4) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода равна 3.500 Å).

В комплексе II катион кобальта(II) координирует только один депротонированный органический лиганд НЛ в тридентатной форме, а координационное окружение дополняется до искаженного октаэдрического монодентатным ацетат-анионом и молекулами метанола и воды (рис. 16). Как и в комплексе I, тридентатный лиганд НЛ имеет уплощенное строение 5-метил-2-фенилпиразол-3-олатного фрагмента (среднеквадратичное отклонение атомов равно 0.091 Å), которое стабилизируется как системой сопряженных связей, так и внутримолекулярной водородной связью С–Н...О (табл. 2).

Расстояния Co–O(2)_{CH₃COO} 2.0693(16), Co–O(1)_L 2.0818(16) Å и Co–N_{имин} 2.066(2) Å почти выравнены, в то время как остальные длины связей Co–O(4)_{CH₃OH} 2.1437(17) Å, Co–O(5)_{H₂O} 2.1880(16) Å и Co–N_{амин} 2.2358(19) Å заметно длиннее.

В кристалле молекулы комплекса II образуют слои, параллельные плоскости (010), посредством водородных связей O–H...O и O–H...N типа (табл. 2, рис. 2б).

В заключение отметим, что в зависимости от природы металла при одних и тех же условиях синтеза тридентатный лиганд (4*Z*)-4-[(2-диэтиламиноэтил-амино)метил]-5-метил-2-фенилпиразол-3-он образует парамагнитные комплексы различного состава

и строения: пятикоординатный бис-хелатный комплекс CuL_2 искаженной тетрагонально-пирамидальной структуры и монохелатный комплекс $\text{Co(L)CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ искаженного октаэдрического строения с монодентатным ацетат-анионом и молекулами метанола и воды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

ИК-спектры и спектры ЯМР ^1H получены с использованием оборудования ЦКП “Молекулярная спектроскопия”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, 2020). Рентгеноструктурные исследования выполнены при поддержке Программы РУДН “5-100”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 401. P. 213069. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213069>
2. *Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 2909. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.013>
3. *Raman N., Raja S.J., Sakthivel A.* // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. P. 691. <https://doi.org/10.1080/00958970802326179>
4. *Idemudia O.G., Sadimenko A.P., Hosten E.C.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2016. V. 17. ID 687. <https://doi.org/10.3390/ijms17050687>
5. *Idemudia O.G., Sadimenko A.P., Afolayan A.J.* // *Macromol. Symp.* 2015. V. 351. P. 61. <https://doi.org/10.1002/masy.201300128>
6. *Sunitha S., Aravindakshan K.K.* // *Int. J. Pharm. Biomed. Sci.* 2011. V. 2. P. 108. <https://pdfs.semanticscholar.org/339a/4bf47fcec972444-e071fd632d40581467c5.pdf>
7. *Pahontu E., Julea F., Rosu T. et al.* // *J. Cell Mol. Med.* 2015. V. 19. P. 865. <https://doi.org/10.1111/jcmm.12508>
8. *Joseph V.A., Pandya J.H., Jadeja R.N.* // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1081. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.056>
9. *Zhang X., Li F.R., Sun C. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. P. 432. <https://doi.org/10.1134/S1070328414060104>
10. *Asegbeloyin J.N., Okafor E.C., Ukwueze N.N. et al.* // *Asian J. Chem.* 2014. V. 26. P. 2753. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2014.16572>
11. *Asegbeloyin J.N., Ujam O.T., Okafor E.C. et al.* // *Bio-inorg. Chem. Appl.* 2014. V. 2014. P. 718175. <https://doi.org/10.1155/2014/718175>
12. *Cushman M., Jayaraman M., Vroman J.A. et al.* // *J. Med. Chem.* 2000. V. 43. P. 3665. <https://doi.org/10.1021/jm000029d>
13. *Yu Z.-G., Ding W.-M., Ji H.-R. et al.* // *Chin. J. Org. Chem.* 2010. V. 30. P. 1358.
14. *Kees K.L., Fitzgerald J.J., Steiner K.E. et al.* // *J. Med. Chem.* 1996. V. 39. P. 3920.
15. *Bakr E.A., Al-Hefnawy G.B., Awad M.K. et al.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. P. e4104. <https://doi.org/10.1002/aoc.4104>
16. *Pettinari R., Marchetti F., Pettinari C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 13105. <https://doi.org/10.1021/ic502274b>
17. *Pettinari R., Pettinari C., Marchetti F. et al.* // *Organometallics* 2013. V. 32. P. 309. <https://doi.org/10.1021/om301115e>
18. *Zhang Y., Li Y., Xu G. et al.* // *Appl. Organometal. Chem.* 2019. V. 33. P. e4668. <https://doi.org/10.1002/aoc.4668>
19. *Vyas K.M., Jadeja R.N., Patel D. et al.* // *Polyhedron.* 2014. V. 80. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.12.037>
20. *Zhang Y., Zhang L., Liu L. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.08.017>
21. *Jayarajan R., Vasuki G., Rao P.S.* // *Org. Chem. Int.* 2010. V. 2010. P. 648589. <https://doi.org/10.1155/2010/648589>
22. *Gunkara O.T., Bagdatli E., Ocal N.* // *J. Chem. Res.* 2013. V. 37. P. 227. <https://doi.org/10.3184%2F174751913X13636169962208>
23. *Basaiif S.A., Hassan M.A., Gobouri A.A.* // *Indian J. Chem. B.* 2006. V. 45. P. 1431. <http://hdl.handle.net/123456789/30705>
24. *Abdel-Latif E., Gaffer H.E.* // *J. Text. Inst.* 2017. V. 108. P. 653. <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1177875>
25. *Ayaz M., Ayaz M., Ali F. et al.* // *J. Fluoresc.* 2018. V. 28. P. 1181. <https://doi.org/10.1007/s10895-018-2282-8>
26. *El-Hefnawy A.A., El-Borau G.B., El-Saied M.A., Gabr A.A.* // *Indian J. Fibr. Text. Res.* 1992. V. 17. P. 87.
27. *Burlov A.S., Vlasenko V.G., Dmitriev A.V. et al.* // *Synth. Metals.* 2015. V. 203. P. 156. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.02.028>
28. *Burlov A.S., Koshchienko Y.V., Makarova N.I. et al.* // *Synth. Metals* 2016. V. 220. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.025>
29. *Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 18. P. 11850. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02171>
30. *Гарновский Д.А., Анцышклина А.С., Макарова Н.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 12. С. 1670 (*Garnovskii D.A., Antsyshkina A.S., Makarova N.I. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 12. P. 1528). <https://doi.org/10.1134/S0036023615120116>
31. *Gusev A., Shul'gin V., Braga E. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 370. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.077>

32. Yi L.J., Xu G.C., Zhang L., Jia D.Z. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 45. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.041>
33. Xu G.C., Zhang L., Zhang Y. et al. // *Cryst. Eng. Commun.* 2013. V. 15. P. 2873.
<https://doi.org/10.1039/c3ce27049a>
34. Popov L.D., Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2012. V. 17. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.020>
35. Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 405. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.05.032>
36. Uraev A.I., Lyssenko K.A., Vlasenko V.G. et al. // *Polyhedron.* 2018. V. 146. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.02.018>
37. Левченков С.И., Шербаков И.Н., Попов Л.Д. и др. // *Журн. структур. химии.* 2015. Т. 56. С. 120 (Levchenkov S.I., Shcherbakov I.N., Popov L.D. et al. // *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. P. 113).
<https://doi.org/10.1134/S0022476615010163>
38. Ураев А.И., Ниворожкин А.В., Бондаренко Г.И. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. № 11. С. 1892 (Uraev A., Nivorozhkin A., Bondarenko G. et al. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2000. V. 49. P. 1863).
<https://doi.org/10.1007/BF02494925>
39. Mandal S., Das G., Singh R. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 1997. V. 160. P. 191.
[https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(96\)01342-2](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(96)01342-2)
40. Knoblauch S., Benedix R., Ecke M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. № 8. P. 1393.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199908\)1999:8<1393::AID-EJIC1393>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199908)1999:8<1393::AID-EJIC1393>3.0.CO;2-3)
41. Ураев А.И., Коршунов О.Ю., Ниворожкин А.Л. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 4. С. 575 (Uraev A.I., Korshunov O.Y., Nivorozhkin A.L. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 4. P. 521).
<https://doi.org/10.1134/S0036023609040068>
42. Nivorozhkin A.L., Uraev A.I., Bondarenko G.I. et al. // *Chem. Commun.* 1997. № 18. P. 1711.
<https://doi.org/10.1039/a704879c>
43. Ураев А.И., Ниворожкин А.Л., Курбатов В.П. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 11. С. 2386 (Uraev A.I., Nivorozhkin A.L., Divaeva L.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2003. V. 52. № 11. P. 2523).
<https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000012379.96546.bb>
44. Порай-Кошиц Б.А., Квитко И.Я. // *Журн. общ. химии.* 1962. Т. 32. № 12. С. 4050 (Porai-Koshits B.A., Kvitko I.Ya. // *Zh. Obshch. Khim.* 1962. V. 32. P. 4050).
45. Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А. // *Журн. орган. химии.* 1964. Т. 34. № 9. С. 3005 (Kvitko I.Ya., Porai-Koshits B.A. // *Zh. Org. Khim.* 1964. V. 34. P. 3005).
46. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // *Crystals.* 2017. V. 7. № 11. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
47. Battye T.G., Kontogiannis L., Johnson O. et al. // *Acta Crystallogr. D.* 2011. V. 67. P. 271.
<https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>
48. Evans P.R. // *Acta Crystallogr. D.* 2006. V. 62. P. 72.
<https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
49. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
50. Бурлов А.С., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г. и др. // *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. № 11. С. 1856 (Burllov A.S., Antsyshkina A.S., Sadikov G.G. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. № 11. P. 1846).
<https://doi.org/10.1134/S1070363212110217>
51. Гарновский Д.А., Анцышкина А.С., Чураков А.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 5. С. 596 (Gar-novskii D.A., Antsyshkina A.S., Churakov A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 5. P. 431).
<https://doi.org/10.1134/S0036023614050088>
52. Морковник А.С., Диваева Л.Н., Ураев А.И. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. Т. 57. № 7. С. 1467 (Morkovnik A.S., Divaeva L.N., Uraev A.I. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2008. V. 57. № 7. P. 1496).
<https://doi.org/10.1007/s11172-008-0194-5>
53. Попов Л.Д., Бородкин С.А., Туполова Ю.П. и др. // *Журн. общ. химии.* 2015. Т. 85. № 7. С. 1187 (Popov L.D., Borodkin S.A., Tupolova Yu.P. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 7. P. 1706).
<https://doi.org/10.1134/S1070363215070233>
54. Orabi E.A. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. P. 30842.
<https://doi.org/10.1039/c8ra05987j>
55. Ртищев Н.И., Ельцов А.В., Квитко И.Я., Алаам Л.В. // *Журн. общ. химии.* 1980. Т. 50. № 9. С. 2070 (Rtishchev N.I., Elcov A.V., Kvitko I.Ya., Alaam L.V. // *Zh. Obshch. Khim.* 1980. V. 50. P. 2070).
56. Vlasenko V.G., Garnovskii D.A., Aleksandrov G.G. et al. // *Polyhedron.* 2019. V. 157. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.065>