

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД КЛАТРОХЕЛАТА ЖЕЛЕЗА(II) В ФОТОПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. А. И. Черевко¹, Р. Р. Айсин¹, А. С. Белов¹, С. А. Белова¹, Ю. В. Нелюбина¹, *

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

При помощи спектроскопии УФ-вид. впервые изучено спиновое состояние ранее описанного клатрохелата железа(II) в составе двух фотополимерных композиций для 3D-печати. Показано, что фотополимерные композиции способствуют протеканию температурно-индуцированного спинового перехода, который становится более резким по сравнению с таковым в растворах или в кристаллических пленках данного комплекса. Возможность изготовления объектов сложной формы и внутренней геометрии при помощи фотополимерной 3D-печати композициями, содержащими соединения со спиновыми переходами, открывает широкие перспективы для их использования в устройствах “мягкой” робототехники, например в качестве актуаторов.

Ключевые слова: клатрохелаты, композитные материалы, температурно-индуцированный спиновый переход, спектроскопия УФ-вид., фотополимерная 3D-печать

DOI: 10.31857/S0132344X22110032

Некоторые комплексные соединения переходных металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 могут существовать в двух спиновых состояниях и переключаться между ними при приложении подходящего внешнего воздействия (например, температуры или давления) [1]. Подобный спиновый переход сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических, механических и других свойств таких соединений, что позволяет создавать на их основе разного рода устройства и материалы [2, 3], включая сенсоры [4], а с недавнего времени – элементы в устройствах молекулярной спинтроники [5] и “мягкой” робототехники [6]. В последнем случае соответствующие соединения (как правило, металл-органические координационные полимеры [7, 8]), претерпевающие спиновый переход в объемных кристаллических образцах, вводят в состав полимерного композита, который обеспечивает возможность формирования материалов и даже изделий нужной формы и размеров [6]. Такие композиты широко используются, например, для создания функциональных слоев запоминающих устройств [7] или генераторов и актуаторов для устройств “мягкой” робототехники [9], в том числе при помощи фотополимерной 3D-печати [10]. Как и другие методы 3D-печати [11], последняя подразумевает воспроизведение цифровой модели путем

последующей экструзии полимерного материала [12], в качестве которого выступает светочувствительная смола [13]. Благодаря использованию для ее послойной полимеризации проекторов с высокой разрешающей способностью фотополимерная 3D-печать позволяет создавать объекты с высоким пространственным разрешением. Светотверждаемая смола, в частности, активно применяется для производства функциональных объектов для катализа [14], медицины [15], адсорбции и хранения газов [16] и других практически важных применений [17].

Одним из классов соединений, претерпевающих спиновый переход под действием температуры [18, 19] являются макробикиклические *трис*-диоксиматные клеточные комплексы (клатрохелаты [20]) кобальта(II). Помимо высокой термической и химической стабильности они отличаются простотой получения и широкими возможностями химической модификации (по двум апикальным и четырем реберным положениям клеточного лиганда), позволяющими управлять их магнитными свойствами [21] при помощи молекулярного дизайна. Это, в частности, позволило нам получить первый клатрохелат железа(II) (I) (схема 1), способный изменять свое спиновое состояние при внешнем воздействии [22]. Однако соответствующий спиновый переход протекал в растворах

комплекса I, но не в объемных кристаллических образцах или кристаллических пленках [22], что существенно сокращает возможный диапазон практических применений данного уникального класса координационных соединений.

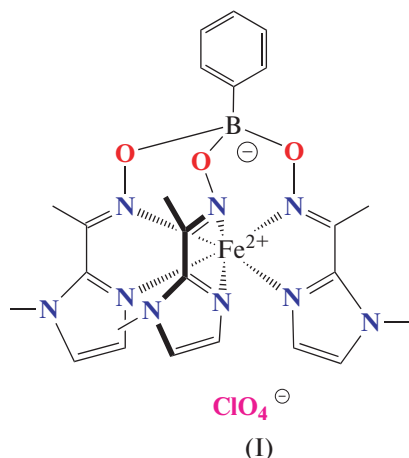


Схема 1.

Решением этой проблемы может быть использование композитных материалов, в которых частицы клатрохелата распределены в полимерной матрице, выполняющей роль растворителя [6]. Такой подход может не только обеспечить протекание температурно-индуцированного спинового перехода в твердом состоянии, но и получить “переключаемые” функциональные материалы [23–25] или изделия [9, 10, 26] при помощи фотополимерной 3D-печати [10].

В настоящей работе мы получили фотополимерные композиции, содержащие комплекс I, на основе коммерческой смолы для 3D-печати HARZ LABS Model Resin (Россия) и ранее разработанной нами оригинальной смолы [27] и изучили их спиновое состояние в виде пленок при помощи многотемпературной спектроскопии УФ-вид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных реагентов, органических растворителей и сорбентов. 2-Ацетил-1-метилимидазолксим получали по ранее описанной методике [28] из 2-ацетил-1-метилимидазола [29]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Содержание железа определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры ЯМР ^1H регистрировали в CD_2Cl_2 на спектрометре Bruker Avance 300 FT (частота ^1H 300.13 МГц). Измерения химических сдвигов проводили относительно остаточного сигнала этого растворителя (^1H 5.32 м.д.).

Синтез комплекса I. 2-Ацетил-1-метилимидазолксим (1.85 г, 13.3 ммоль) и фенолборную кис-

лоту (0.56 г, 4.6 ммоль) растворяли в этаноле (40 мл) при перемешивании в атмосфере аргона. Затем последовательно добавляли $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.67 г, 19 ммоль), NaHCO_3 (0.96 г, 11.4 ммоль) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.76 г, 3.8 ммоль). Реакционную смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 1 ч и остужали до комнатной температуры. Выпавший красно-оранжевый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (20 мл, 4 порции) и диэтиловым эфиром (10 мл) и экстрагировали ацетонитрилом (20 мл, 4 порции). Экстракт упаривали досуха и сушили в вакууме. Выход 2.35 г (94%).

Найдено, %: С, 43.30; Н, 4.44; N, 19.04; Fe, 8.73.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_9\text{O}_7\text{BClFe}$

вычислено, %: С, 43.80; Н, 4.41; N, 19.17; Fe, 8.52.

Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц; CD_2Cl_2 ; 190 К; δ , м.д.): 7.67 (уш.с., 2H, *ortho*-Ph), 7.31 (уш.с., 3H, *para*-Ph, *meta*-Ph), 7.15 (уш.с., 3H, 5-Imd), 6.37 (уш.с., 3H, 4-Imd), 3.96 (уш.с., 9H, CH_3), 2.66 (уш.с., 9H, CH_3 -Imd).

Для получения кристаллических пленок сухой кристаллический порошок комплекса I (20 мг) растворяли в 300 мкл ацетонитрила или хлористого метилена, который затем фильтровали через слой целита. Пленки наносили на кварцевые подложки путем отливки полученного раствора (10 мкл) при комнатной температуре со скоростью 1 см/мин, а затем высушивали в вакууме (10^{-2} Торр) в течение 30 мин при комнатной температуре.

Для приготовления фотополимерной композиции на основе коммерческой смолы для 3D-печати комплекс I (40 мг) растворяли в ацетонитриле (1 мл). К полученному раствору добавляли коммерческую смолу для 3D-печати HARZ LABS Model Resin (4 г) и перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Оригинальную смолу для 3D-печати получали по ранее описанной методике [27] путем смешения 2-феноксипропилакрилата (2.38 г), триметилпропан триакрилата (2.38 г), гидроксидциклогексилфенилкетона (0.25 г) и фенол-бис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксида (0.13 г). Полученную смесь перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Для приготовления фотополимерной композиции на основе оригинальной смолы для 3D-печати комплекс I (40 мг) растворяли в ацетонитриле (1 мл). К полученному раствору добавляли оригинальную смолу для 3D-печати (4 г) и перемешивали с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 5 мин.

Для получения полимерных пленок фотополимерную композицию, содержащую коммерческую смолу HARZ LABS Model Resin или ориги-

нальную смолу с 1 мас. % комплекса I, равномерно наносили на кварцевую подложку с помощью кисточки в 3–4 слоя. Каждый слой отверждали с помощью УФ-лампы с длиной волны 370 нм в течение 1–2 мин. Полученную пленку промывали с помощью изопропилового спирта.

Спектры УФ-вид. для полученных пленок комплекса I регистрировали в области 350–600 нм с помощью спектрофотометра Carl Zeiss Jena Specord M400 в вакуумном криостате (10^{-2} Torr), который заполняли аргоном, в диапазоне температур 298–423 К.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для образца, помещенного на 25-миллиметровый алюминиевый столик и закрепленного проводящей углеродной лентой, получали в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5–15 кВ на приборе TM4000 Plus.

3D-печать из фотополимерной композиции, содержащей оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I, проводили на фотополимерном 3D-принтере WANHAO DUPLICATOR 7 по технологии DLP (Digital Light Processing) с использованием следующих параметров: время засветки слоя – 150 с, толщина слоя – 0.01 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплекса I проводили по описанной ранее методике [22] прямой темплатной реакцией 2-ацетил-1-метилимидазолксима, фенолборной кислоты и хлорида железа(II) в кипящем этаноле (схема 2). Комплекс выделен в индивидуальном виде с высоким выходом и охарактеризован при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР.

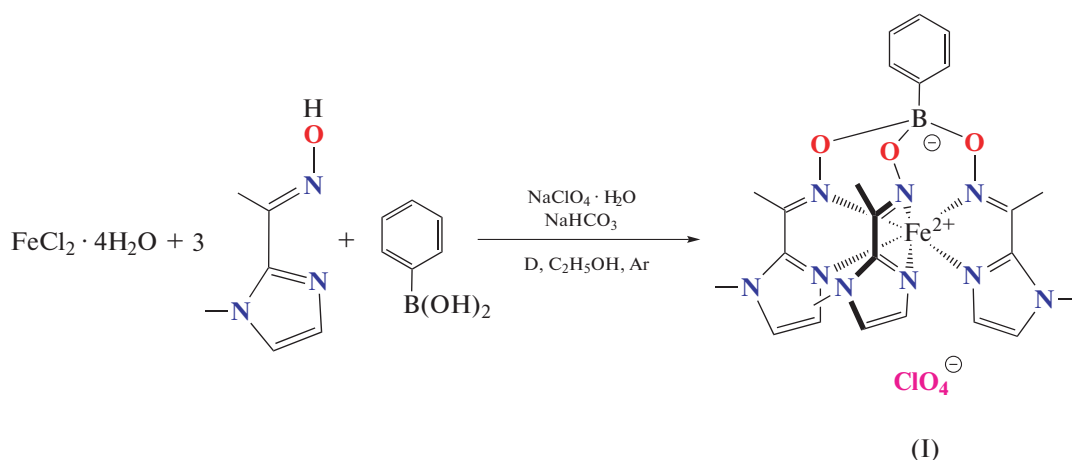


Схема 2.

Согласно полученным ранее данным спектроскопии ЯМР и спектроскопии УФ-вид. [22], комплекс I сохранял свою целостность при нагревании до 343 К в растворах ацетонитрила и хлористого метилена и претерпевал очень плавный спиновый переход, начинающийся чуть выше комнатной температуры. При нагревании объемных кристаллических образцов или пленок, сформированных из указанных растворов, он не наблюдался вплоть до 353 К. Стоит отметить, что выбор верхнего значения температуры определялся потенциальной взрывоопасностью кристаллических перхлоратов.

Решением этой проблемы может быть создание композитных материалов, в которых небольшое количество комплекса I (например, 1 мас. %) распределено по полимерной матрице. В качестве полимерных матриц для получения таких композитов мы использовали коммерческую смолу для фотополимерной 3D-печати (HARZ LABS Model

Resin, Россия) и оригинальную смолу собственного изготовления [27]. Хотя комплекс I хорошо растворялся как в коммерческой, так и в оригинальной смоле, наличие даже 1 мас. % сильно повлияло на окраску фотополимерных композиций, что негативным образом сказывается на качестве и других важных параметрах фотополимерной 3D-печати [30]. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, при полимеризации обеих фотополимерных композиций, содержащих 1 мас. % комплекса I, образуются однородные полимерные пленки (с небольшими дефектами в виде пузырьков и следов от кисточки для нанесения), в которых частицы комплекса равномерно распределены по полимерной матрице (рис. 1).

Полимерные пленки, сформированные методом послойного нанесения этих композиций на кварцевые подложки, исследовали при помощи спектроскопии УФ-вид. в диапазоне температур

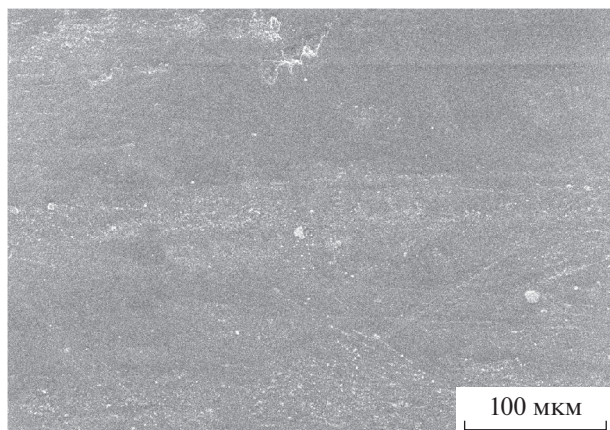


Рис. 1. Изображение СЭМ для пленки из фотополимерного композита, содержащего оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I.

298–423 К (рис. 2). При комнатной температуре клатрохелат I в этих пленках находится преимущественно в низкоспиновом (НС) состоянии, чему соответствует наличие в видимой области спектра полосы переноса заряда металл–лиганд с максимумом около 476 нм. Данная полоса немного (на 6 нм) смещена в красную область по отношению с растворами [22], в которых ее полуширина варьируется в пределах $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, тогда как в полимерных пленках она составляет 3050 и 3300 см^{-1} в случае коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin и оригинальной смолы соответственно.

При нагревании пленок происходило достаточно резкое уменьшение интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд, что указывало на заселение высокоспинового (ВС) состояния иона железа(II) уже при температурах, близких к комнатной. При этом наблюдаемый температурно-индуцированный спиновый переход оставался не завершенным даже при 423 К.

По температуре и полноте спинового перехода полученные пленки заметно отличаются друг от друга и от раствора комплекса. Хотя отсутствие спектров УФ-вид. для индивидуальных спиновых состояний не позволяет напрямую определить температуру перехода, начало перехода можно приблизительно определить по перегибу кривой изменения интенсивности полосы переноса заряда лиганд–металл (рис. 3). Для раствора комплекса в ацетонитриле и полимерных пленок из коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin и оригинальной смолы соответствующий перегиб наблюдается при температурах около 315, 360 и 380 К соответственно. Наименьшее значение ожидаемо отвечает раствору, в котором перестройка молекулярной структуры комплекса при переходе из состояния НС в ВС наименее затруднена (изме-

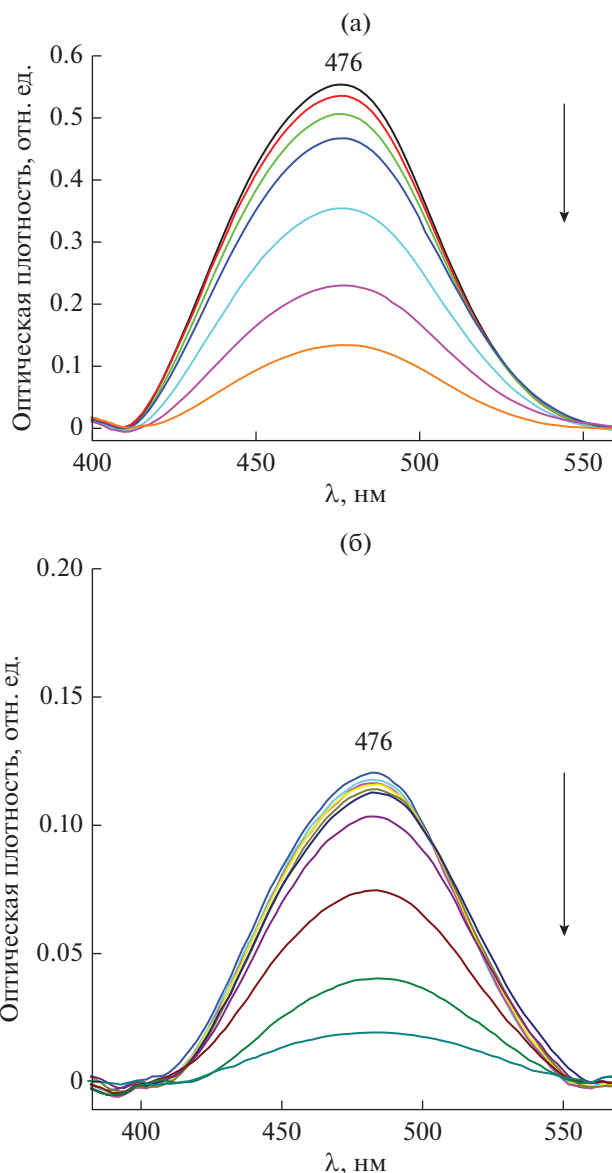


Рис. 2. Температурная зависимость спектра УФ-вид. для пленок из фотополимерных композиций, содержащих коммерческую смолу HAZZ LABS Model Resin (а) или оригинальную смолу (б) с 1 мас. % комплекса I, при нагревании от комнатной температуры до 423 К с шагом 25 К.

нения в спектрах УФ-вид. при нагревании до 315 К вызваны естественным уменьшением интенсивности и уширением полосы поглощения). Оно полностью согласуется с данными спектроскопии ЯМР [22] для аналогичного раствора, указывающими на очень плавный спиновый переход выше этой температуры. Напротив, переход в пленках наблюдается при более высоких температурах и характеризуется выраженной кооперативностью (особенно в случае коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin), что видно по уменьшению интенсивности полосы переноса за-

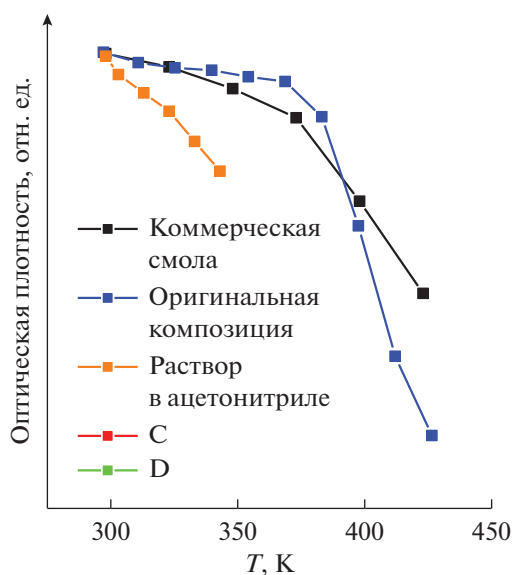


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. полимерных пленок комплекса I и его раствора в ацетонитриле при нагревании. Спектры УФ-вид. для раствора зарегистрированы в диапазоне 303–343 К с шагом 10 К [22].

ряда лиганд–металл при нагревании (рис. 3). Подобная кооперативность, характерная для кристаллических материалов, очевидным образом обусловлена влиянием твердых фотополимерных композиций, в которых равномерно распределены частицы комплекса I.

При понижении температуры полимерных пленок до комнатной происходило их растрескивание, вызванное разностью коэффициентов термического расширения полимера и кварцевой подложки. Особенно сильно растрескивался полимер на основе коммерческой смолы HAZZ LABS Model Resin, в результате чего спектры УФ-вид. при охлаждении удалось зарегистрировать только для пленки, полученной с использованием оригинальной фотополимерной смолы (рис. 4а). На них заметно лишь незначительное увеличение интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд, связанное с естественным ростом интенсивности и уменьшением ширины полосы поглощения. Более того, серия последующих нагреваний и охлаждений (рис. 4б) приводила к тому, что интенсивность данной полосы в спектрах УФ-вид. уменьшалась на всем диапазоне температур. Это означает, что комплекс I не возвращается в исходное состояние НС после нагревания полимерной композиции до 423 К, а остается высокоспиновым даже при комнатной температуре, что ранее наблюдалось только в одном из его кристаллосольватов с ацетонитрилом по данным рентгеновской дифракции [22].

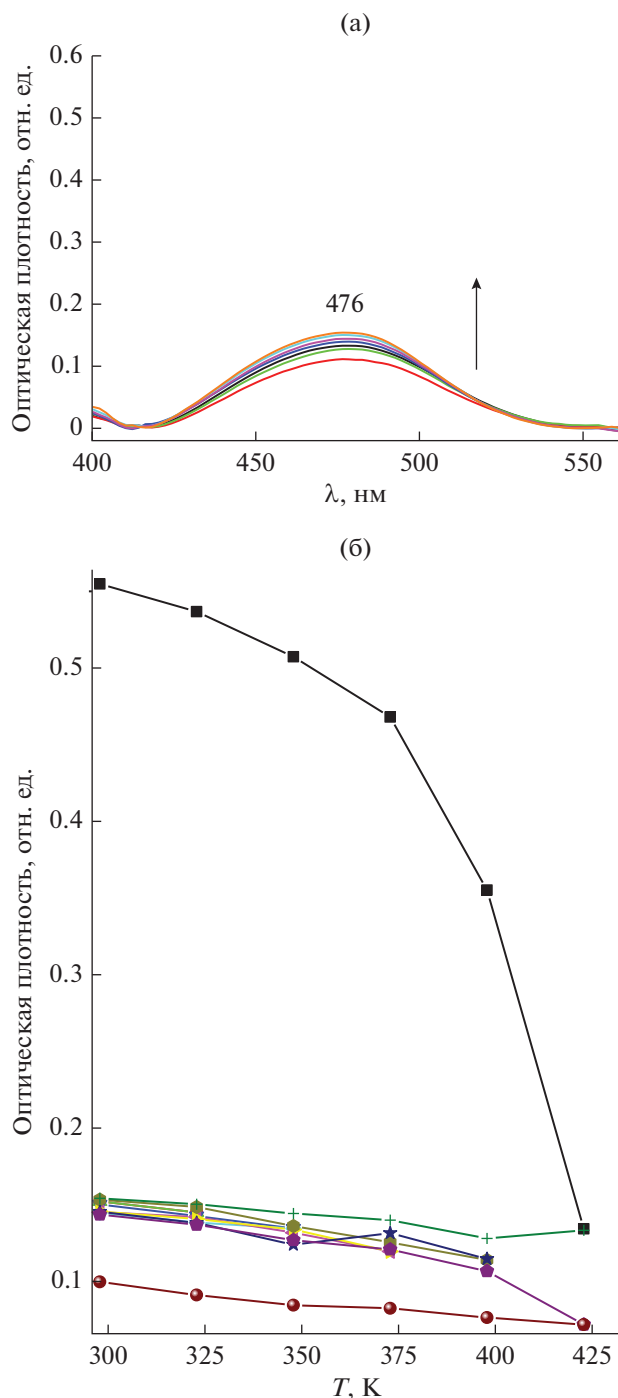


Рис. 4. Температурные зависимости спектра УФ-вид. (а) и интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд (б) для пленки из фотополимерной композиции, содержащей коммерческую смолу HAZZ LABS Model Resin с 1 мас. % комплекса I, при последовательной серии нагревание–охлаждение до 423, 323, 348, 373, 398 и 423 К.

Поскольку при первичном нагревании спиновый переход в указанных полимерных пленках происходит при температурах выше максималь-

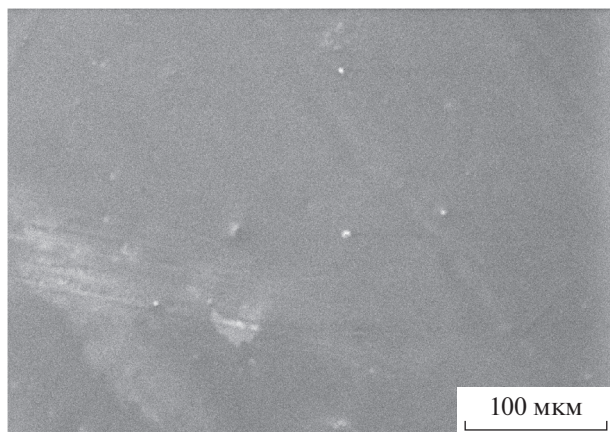


Рис. 5. Изображение СЭМ для кристаллической пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в ацетонитриле.

ного значения (353 К), использовавшегося при регистрации спектров УФ-вид. для кристаллических пленок комплекса I, последние были нами повторно проанализированы в диапазоне температур 298–423 К. Кристаллические пленки получали путем отливки растворов комплекса в ацетонитриле и хлористом метиле на поверхность кварцевых подложек, что приводило к формированию однородных пленок согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 5). Они сохраняли свою структуру на поверхности в условиях вакуумного криостата (10^{-2} Торр), о чем свидетельствовало сходство их спектров УФ-вид. при комнатной температуре (рис. 6) с соответствующими спектрами для растворов [22] и пленок из фотополимерных композиций (рис. 2).

Однако заметное уменьшение интенсивности полосы с максимумом около 474 см^{-1} наблюдается только при нагревании кристаллических пленок выше 353 К (рис. 5), что объясняет ранее сделанный вывод об отсутствии в них температурно-индуцированного спинового перехода ниже 353 К. Судя по перегибу кривой изменения интенсивности, обе эти пленки демонстрируют температуру начала перехода (360 К), примерно равную таковой для полимерной пленки из коммерческой фотополимерной смолы HARZ LABS Model Resin, однако они не проявляют аналогичной кооперативности в диапазоне температур 298–423 К (рис. 7). Заселение состояния ВС при нагревании в них происходит даже медленнее, чем в растворах комплекса I.

Более того, поведение комплекса I в кристаллических пленках существенно отличается от такового в его полимерных пленках при последующем охлаждении до комнатной температуры (рис. 8). Если во вторых он остается высокоспиновым, то в первых он почти полностью возвращается в ис-

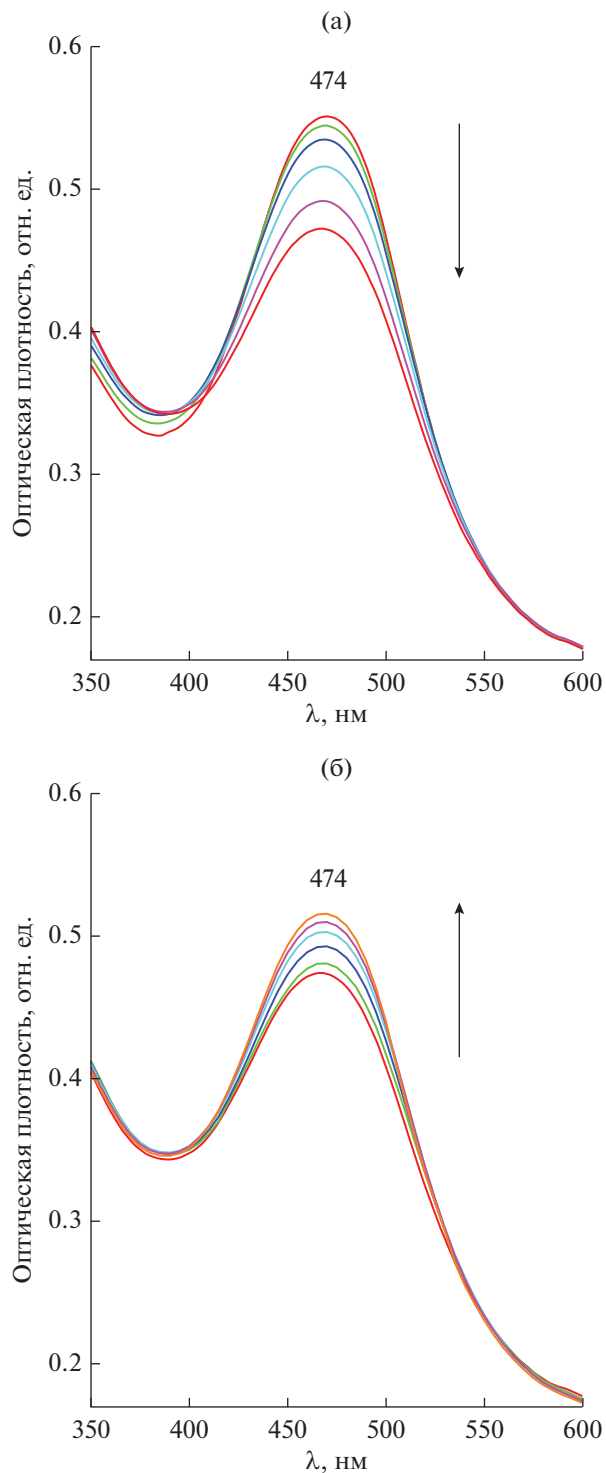


Рис. 6. Температурная зависимость спектра УФ-вид. для пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в хлористом метиле, при нагревании (а) и последующем охлаждении (б) в диапазоне температур 298–423 К с шагом 25 К.

ходное состояние. Гистерезис такого температурно-индуцированного спинового перехода составляет около 75 К, что, по-видимому, вызвано

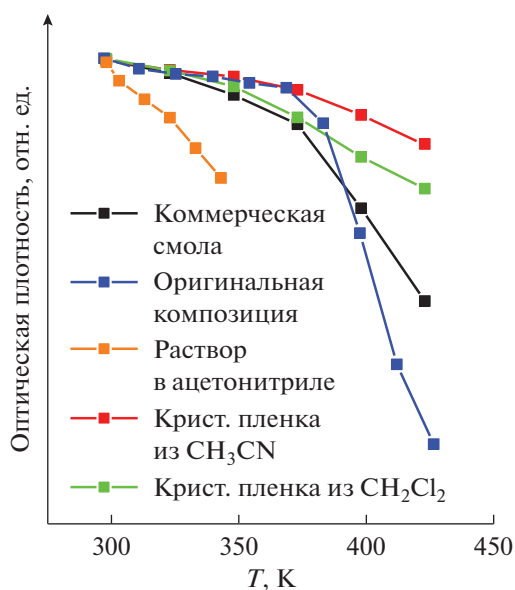


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. кристаллических и полимерных пленок комплекса I и его раствора в ацетонитриле при нагревании.

сопровождающей его сильной структурной перестройкой, которая может как приводить к резкому спиновому переходу с гистерезисом [31], так и стабилизировать только одно из спиновых состояний [32, 33]. Действительно, при спиновом переходе комплекс I должен заметно изменить свою координационную геометрию, которая, по данным рентгеновской дифракции для разных сольватоморфов комплекса I [22], близка к тригональной антипризме в состоянии HS, но является практически идеальной тригональной призмой в состоянии VS.

Наблюдаемые различия в параметрах спинового перехода в кристаллических и полимерных пленках комплекса I свидетельствует о разном влиянии его кристаллической упаковки и использованных фотополимерных матриц, выбор которых позволяет управлять параметрами спинового перехода, например температурой и величиной гистерезиса [6]. Они также могут делать его более резким, как коммерческая смола для 3D-печати HARZ LABS Model Resin или оригинальная смола [27] собственного изготовления, что является желательным для большинства практических применений [2, 31, 34–36] соединений со спиновыми переходами в качестве сенсоров, компонентов устройств молекулярной спинтроники и “мягкой” робототехники.

Соответствующие фотополимерные композиции, содержащие 1 мас. % комплекса I, протестированы нами в условиях 3D-печати методом DLP (*англ.* Digital Light Processing) различного рода

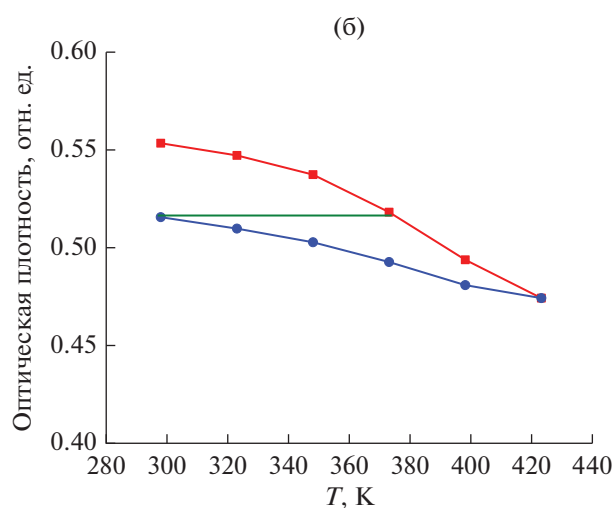
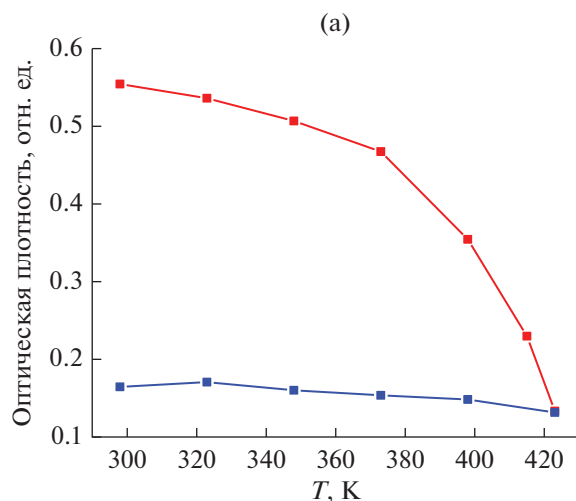


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивности полосы переноса заряда металл–лиганд в спектрах УФ-вид. пленки, полученной путем отливки раствора комплекса в хлористом метиле (а) и изготовленной из фотополимерной композиции, содержащей коммерческую смолу HARZ LABS Model Resin с 1 мас. % комплекса I (б), при нагревании (красная кривая) и последующем охлаждении (синяя кривая) в диапазоне температур 298–423 К с шагом 25 К. Зеленая линия соответствует гистерезису перехода.

объектов (рис. 9). Как отмечалось выше, данный комплекс выступает не только как функциональная добавка, но и как сильный краситель, что значительно ограничивает его предельную концентрацию в составе композиции для фотополимерной 3D-печати в силу самой сути процесса фотополимеризации. Для полимеризации фотополимерная смола должна получить определенную дозу энергии (УФ-излучение), а краситель в данном случае выступает как поглотитель этой энергии [30]. Сильное поглощение УФ-излучения напрямую влияет как на качество фотополимерной 3D-печати, так и на саму возможность изготовления

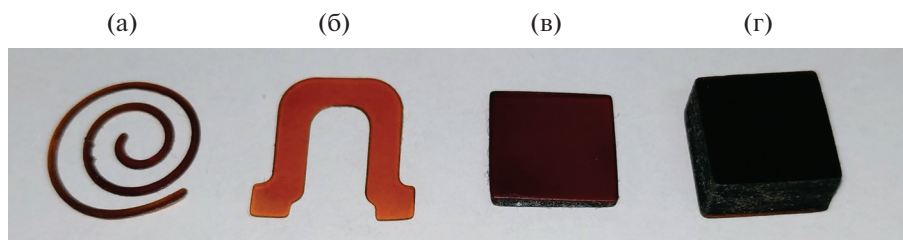


Рис. 9. Объекты, изготовленные при помощи 3D-печати фотополимерной композицией, содержащей оригинальную смолу с 1 мас. % комплекса I: спираль толщиной 0.5 мм (а), кантелевер толщиной 0.3 мм (б) и параллелепипеды толщиной 1.4 мм (в) и 5 мм (г). Время экспозиции: 120 с на слой (а, б) и 150 с на слой (в, г).

объектов таким способом. Действительно, присутствие даже 1 мас. % комплекса I в составе фотополимерных композиций на основе коммерческой или оригинальной смолы настолько сильно их окрашивает, что изготовление объектов толщиной более 1 мм становится возможным только со значительной потерей качества 3D-печати, например изменением геометрии или уменьшением заданных линейных размеров изделий. Для объектов толщиной до 1 мм хорошего результата фотополимерной 3D-печати удалось добиться при увеличении времени экспозиции до 120 с на один слой при нормальном времени экспозиции чистого фотополимера в 10 с.

Таким образом, при помощи спектроскопии УФ-вид. изучено спиновое состояние ранее описанного клатрохелата железа(II) в широком диапазоне температур. Оказалось, что температурно-индуцированного спиновый переход у выбранного клатрохелата I, который сохраняет свою целостность при нанесении на поверхность и при нагревании до 423 К, наблюдается не только в его растворах, но и в кристаллических пленках. В этих пленках он, однако, начинается при заметно более высоких температурах и характеризуется отрицательной кооперативностью [19], т.е. протекает даже более плавно, чем в растворах. Напротив, в полимерных пленках из фотополимерных композиций, содержащих всего лишь 1 мас. % данного комплекса, спиновый переход становится заметно более резким, как того требует большинство практических применений [2, 31, 34–36] комплексных соединений со спиновыми переходами. Возможность управления параметрами спинового перехода введением таких соединений в состав фотополимерных композиций и подбором состава этих композиций для фотополимерной 3D-печати, позволяющей с высокой точностью изготавливать трехмерные объекты сложной формы и внутренней геометрии, открывает широкие перспективы для их использования в качестве компонентов устройств “мягкой” робототехники, например актуаторов [9, 26].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ проведен с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester (United Kingdom): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
2. Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
3. Senthil Kumar K., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
4. Linares J., Codjovi E., Garcia Y. // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 4479.
5. Coronado E. // *Nature Rev. Mat.* 2020. V. 5. № 2. P. 8704.
6. Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Piedrahita Bello M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213396.
7. Koo Y.-S., Galán-Mascarós J.R. // *Adv. Mat.* 2014. V. 26. № 39. P. 6785.
8. Nguyen M.T., Jones R.A., Holliday B.J. // *Polymer.* 2021. V. 222. P. 123658.
9. Piedrahita-Bello M., Zan Y., Enriquez-Cabrera A. et al. // *Chem. Phys. Letts.* 2022. V. 793. P. 139438.
10. Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al. // *J. Mat. Chem. C.* 2020. V. 8. № 18. P. 6001.
11. Kantaros A., Diegel O., Piromalis D. et al. // *Mat. Today: Proceed.* 2022. V. 49. P. 2712.
12. Femmer T., Flack I., Wessling M. et al. // *Chem. Ing. Tech.* 2016. V. 88. P. 535.
13. Scott P. J., Meenakshisundaram V., Hegde M. et al. // *ACS Appl. Mat. Inter.* 2020. V. 12. P. 10918.
14. Zhou X., Liu C. // *Adv. Funct. Mat.* 2017. V. 27. P. 1701134.
15. Awad A., Trenfield S.J., Gaisford S. et al. // *Int. J. Pharm.* 2018. V. 548. P. 586.

16. *Liu X.M., Lim G.J.H., Wang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 403. P. 126333.
17. *Belka M., Bączek T.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 142. P. 116322.
18. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Novikov V.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. P. 5401.
19. *Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 496.
20. *Voloshin Y., Belaya I., Krämer R.* Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited. Springer Cham, 2017. 467 p.
21. *Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Kats S.V. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4111.
22. *Denisov G.L., Novikov V.V., Belova S.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. P. 4594.
23. *Lee S.W., Lee J.W., Jeong S.H. et al.* // Synth. Metal. 2004. V. 142. P. 243.
24. *Novio F., Evangelio E., Vazquez-Mera N. et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1708.
25. *Chen Y.-C., Meng Y., Ni Z.-P. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. P. 945.
26. *Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Enriquez-Cabrera A. et al.* // Mat. Horizons. 2021. V. 8. P. 3055.
27. *Cherevko A.I., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 3881.
28. *Pufky-Heinrich D., Ciesielski M., Gharnati L. et al.* // Heterocycles. 2010. V. 81. P. 1811.
29. *Davies D.H., Hall J., Smith E.H.* // Perkin Trans. 1. 1991. P. 2691.
30. *Zhakeyev A., Zhang L., Xuan J.* 3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials. Elsevier, 2020. P. 387.
31. *Halcrow M.A.* // Chem. Lett. 2014. V. 43. P. 1178.
32. *Bartual-Murgui C., Vela S., Roubeau O. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 14058.
33. *Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V., Pavlov A.A. et al.* // Magnetochemistry. 2018. V. 4. P. 46.
34. Modern Magnetic and Spintronic Materials / Eds. Kaidatzis A., Sidorenko S., Vladymyrskiy I., Niarchos D. Dordrecht: Springer Netherlands, 2020. P. 119.
35. *Bartual-Murgui C., Akou A., Thibault C. et al.* // J. Mat. Chem. C. 2015. V. 3. P. 1277.
36. *Bousseksou A., Molnár G.* // Compt. Rend. Chim. 2003. V. 6. P. 1175.