

УДК 547.821.2;547.639.5;546.571;54-386

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВОГО 3D КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРИДИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА В КОНФИГУРАЦИИ 1,3-АЛЬТЕРНАТ И ГЕКСАЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

© 2022 г. А. С. Овсянников¹*, И. А. Литвинов¹, Д. Р. Исламов¹, С. Е. Соловьева¹, И. С. Антипин¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

*e-mail: osaalex2007@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 03.11.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Взаимодействие тетраденатного лиганда на основе тетрапиридилного производного по нижнему ободу тиакаликс[4]арена (β -изомер) с нитратом серебра(I) привело в кристаллической фазе к образованию 3D-координационного полимера, в котором роль связующих звеньев выполняют полиядерные кластеры. В результате проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 2112467) установлено, что нитрат-анионы наравне с S-атомами и N-атомами тиакаликсаренового лиганда принимают участие в стабилизации полученных кластеров. Полученный результат демонстрирует уникальную склонность полиденатных лигандов на основе тиакаликс[4]арена образовывать полиядерные координационные полимеры высокой размерности с катионами серебра, что может быть использовано для создания новых функциональных материалов.

Ключевые слова: тиакаликс[4]арен, кластеры катионов серебра, координационные полимеры, пиридилные производные, инженерия кристаллов, молекулярная структура, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22050061

Как известно, одним из ключевых факторов, влияющих на структуру материалов, полученных по принципу “снизу вверх”, а также их свойства, является дизайн молекул-строительных блоков. *Пара-трет*-бутилкаликс[4]арен (L^1) [1] и его структурные аналоги, такие как *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арен (L^2) [2] и *n-трет*-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арен (L^3) [3] (схема 1), представляют собой макроциклические соединения, которые, благодаря легкости получения, функционализации и возможности существования в различных стереоизомерных формах, являются перспективными платформами для получения новых молекулярных строительных блоков. Ранее в литературе была продемонстрирована уникальная способность данного семейства макроциклов, содержащих различные координирующие N- и O-донорные центры в структуре заместителей нижнего/верхнего обода, образовывать протяженные 1D–3D-структуры координационных полимеров (КП) в кристаллической фазе, будучи зафиксированными в стереоизомерной форме 1,3-альтернат, а также конус [4]. При этом было установлено, что варьированием формы лиганда, гибкости спейсера, объемных заместителей мож-

но контролировать размерность КП на их основе [5–8]. Следует также отметить значительную роль, которую играют дополнительные мягкие центры связывания, как правило, S-эфирные, фосфиновые и пиридилные группы, входящие в состав лигандов. Эти группы, участвуя в координационном взаимодействии с мягкими катионами металлов, такими как Hg^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , способны вести к образованию функциональных металлкластеров, включая как дискретные комплексы [9–14], так и координационные полимеры [15–17], что может быть использовано для создания новых материалов, обладающих настраиваемыми оптическими и каталитическими свойствами [18, 19]. На схеме 1 приведена структурная формула лигандов: *n-трет*-бутилкаликс[4]арена (L^1), *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена (L^2), *n-трет*-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арена (L^3), тетра-(4-циано)бензильного (L^4) тетрапиридилного (β -изомер) (L^5), тетрапиридилного (β -изомер) производного *n-трет*-бутилтетрамеркаптотиакаликс[4]арена (L^6), тетра-(4-нитро)фенилентриазолильного (L^7) и иминопиридильного (α -изомер) (L^8) производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена.

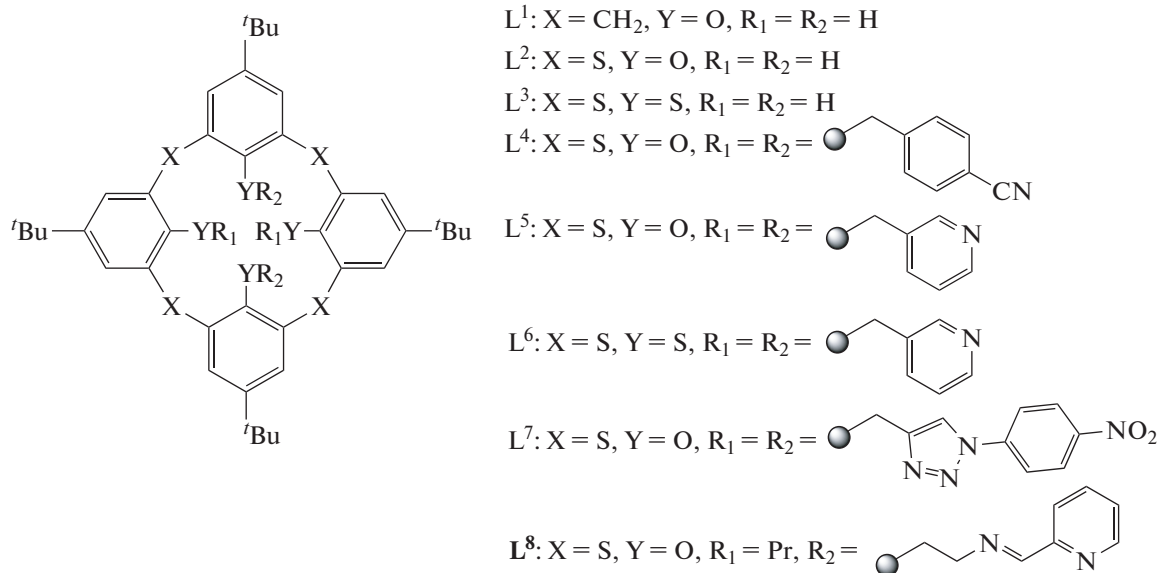


Схема 1.

На примере тетрацианобензильного производного тиакаликс[4]арена L^4 получен 3D-координационный полимер с нитратом серебра(I) [20], в котором атомы серы макроциклической платформы наравне с нитрильными группами и нитрат-анионами принимали участие в образовании декаядерных кластеров катионов серебра, обладающих упорядоченным, благодаря кристаллической упаковке, расположением с расстоянием между центрами кластеров в 25.77 Å.

Также в литературе встречаются примеры образования дискретных поляядерных кластеров [Ag₃₄] [21, 22] и [Ag₈₈] [23] на основе незамещенного тиакаликс[4]арена L^2 в кристаллической фазе, демонстрирующие удивительное сродство данного типа макроциклов по отношению к катионам серебра(I).

В настоящей работе представлен синтез и изучение структуры нового 3D-координационного полимера [C₆₄H₆₈N₄O₄S₄(AgNO₃)₃]_∞ (I), полученного с использованием тетрапиридилного производного тиакаликс[4]арена (L^5) в конфигурации 1,3-альтернат в качестве органического лиганда и катионов серебра(I) в виде гексаядерных кластеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного тетрапиридилного производного тиакаликс[4]арена (соединение L^1) в целевой пространственной конфигурации 1,3-альтернат осуществляли по известной литературной методике [5]. Использованные в ходе синтеза целевого лиганда L^5 , а также координационного полимера I на его основе растворители (хлористый

метилен, ацетон, метанол) предварительно очищали согласно литературным методикам [24].

Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства Eurovector SpA (Италия).

Монокристаллы координационного полимера I, пригодные для РСА, получали в результате медленной диффузии метанольного раствора (1 мл) нитрата серебра(I) (0.0024 г, 0.014 ммоль) в раствор соединения L^1 (0.005 г, 0.0046 ммоль) в хлористом метиле (1 мл) в кристаллизационной трубке диаметром 4 мм, расположенной в защищенном от света месте при комнатной температуре. Спустя 20 сут бесцветные кристаллы I отфильтровывали и промывали метанолом (1 мл). Выход I 0.0045 г (62%).

Найдено, % C 49.25; H 4.46; N 6.50.

Для [C₆₄H₆₈N₄O₄S₄(AgNO₃)₃]_∞ (I)

вычислено, % C 48.19; H 4.30; N 6.15.

РСА соединения I выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II с двумерным CCD детектором (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование с шагом 0.5°). Монокристаллы подходящего размера были наклеены на стеклянный волосок в случайной ориентации. Предварительные параметры элементарной ячейки определены с использованием трех рагов (разные позиции по углу ϕ) по 12 фреймов в каждом (ω -сканирование). Сбор и индексирование данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ APEX3 (v2018.7-2, Bruker AXS). Учет поглощения и систематических

ошибок проведены по программе SADABS-2016/2. Структура расшифрована прямым методом программой SHELXT-2018/2 и уточнена полноатричным методом наименьших квадратов по F^2 программой SHELXL-2018/3 [25]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода помещены в вычисленное положение и включены в уточнение в модели "наездника". В заключительных циклах уточнения появлялись сильные пики остаточной электронной плотности. Попытки задать их в виде сольватных молекул растворителей не привели к удовлетворительным результатам. Можно предположить, что в кристалле присутствует молекула хлористого метилена, ротационно разупорядоченная по более чем трем положениям. Кроме того, в кристалле могут также присутствовать молекулы растворителей. Было решено уточнять структуру с неопределенным сольватом по процедуре SQUEEZE программы PLATON [26]. В ячейке кристалла найден свободный объем 387.2 \AA^3 , который может содержать сольватные молекулы с 67 электронами (что близко к предполагаемому нами содержанию двух молекул хлористого метилена на ячейку). Кроме того, по форме эллипсоидов анизотропных смещений, пикам остаточной электронной плотности и геометрическим параметрам определена разупорядоченность двух *трет*-бутильных заместителей (по двум положениям). Разупорядоченные фрагменты уточнены в анизотропном приближении с уточнением заселенности позиций. Уточнение структуры проведено с использованием пакета программ OLEX [27]. Важнейшие кристаллографические характеристики комплекса I приведены в табл. 1. Из-за неопределенного растворителя вычисленная плотность, коэффициент линейного поглощения и $F(000)$ не соответствуют действительным.

Кристаллографические данные структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2112467); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Также произведены эксперименты по изучению однофазности полученного образца соединения I при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции. Однако, к сожалению, обнаружено, что кристаллы полученного комплекса быстро разрушаются на воздухе при комнатной температуре, переходя в аморфное состояние, что, предположительно, связано с потерей легколетучих сольватных молекул после отделения от маточного раствора. В связи с этим все попытки получить качественную порошковую дифрактограмму не увенчались успехом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия аргентофильного соединения L^5 , зафиксированного в конфигурации 1,3-альтернат, с трехкратным избытком нитрата серебра(I) в условиях медленной жидкостной диффузии были получены монокристаллы, PCA которых показал образование комплексного соединения на основе тиакаликсарена L^5 с тремя формульными единицами нитрата серебра (табл. 1), кристаллизующегося в centrosymmetric триклинной пространственной группе симметрии $P\bar{1}$ и представляющего собой 3D-координационный полимер I в кристаллической фазе.

В структуре КП молекулы тиакаликс[4]арена несимметрично связаны с тремя кристаллографически неэквивалентными ионами серебра(I) (рис. 1a). В то время как в случае Ag(1) и Ag(2) взаимодействуют с разными атомами серы (S(1) и S(2)) макроциклической платформы, Ag(3) координируется атомом азота N(3), принадлежащим одному из четырех пиридинных заместителей. Ионы серебра(I), связываясь между собой через мостиковые нитрат-анионы, образуют в структуре КП S-образный гексаядерный кластер $[Ag_6]$ с расстояниями Ag(1)–Ag(3) $4.977(1) \text{ \AA}$, а также Ag(2)–Ag(3) $4.924(1)$ и $5.380(1)$ (рис. 1б).

Атом Ag(1) связан с атомом S(1) ($2.626(2) \text{ \AA}$), двумя атомами кислорода одного нитрат-аниона (Ag(1)–O(71) $2.644(7)$ и Ag(1)–O(73) $2.559(6) \text{ \AA}$) с приблизительно одинаковыми расстояниями, двумя атомами кислорода симметрически зависящего нитрат-аниона (Ag(1)–O(61)' $2.378(6)$ и Ag(1)–O(62)' $2.859(6) \text{ \AA}$ (операция симметрии $1 + x, y, z$, трансляция вдоль оси x) с заметно различными расстояниями и с атомом азота соседней молекулы (Ag(1)–N(1)" $2.257(4) \text{ \AA}$ (операция симметрии $2 - x, 2 - y, 1 - z$, молекула, инвертированная центром симметрии). Атом Ag(2) взаимодействует с атомом S(2) ($2.690(2) \text{ \AA}$), с атомами кислорода трех нитрат-анионов: Ag(2)–O(51) $2.448(4)$, Ag(2)–O(52) $2.628(4)$ и Ag(2)–O(62) $2.542(6)$ и с симметрически зависимым анионом Ag(2)–O(72)" $2.659(7)$ и Ag(2)–O(73)" $2.490(6) \text{ \AA}$ (операция симметрии $2 - x, 2 - y, 1 - z$, центр симметрии). Атом Ag(3) координируется с тремя атомами азота трех соседних молекул каликсарена: Ag(3)–N(3) $2.320(5)$, Ag(3)–N(4)³ \AA (операция симметрии $-1 + x, -1 + y, z$) $2.261(5)$ и Ag(3)–N(2)⁵ (операция симметрии $1 - x, 1 - y, -z$, центр симметрии) $2.399(4) \text{ \AA}$ и с двумя атомами кислорода симметрически зависящего нитрат-аниона Ag(3)–O(51)⁴ (операция симметрии $x, -1 + y, z$, трансляция вдоль оси y) $2.604(5)$ и Ag(3)–O(53)⁴ $2.723(6) \text{ \AA}$. Таким образом, было установлено, что расстояния Ag–O в структуре полученного координационного полимера варьируют в широких

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{64}H_{68}N_7O_{13}S_4Ag_3$
M	1595.10
Температура, К	150(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
a , Å	12.9851(16)
b , Å	15.791(2)
c , Å	20.006(4)
α , град	105.573(2)
β , град	92.197(2)
γ , град	113.320(1)
V , Å ³	3580(1)
Z и Z'	2 и 1
ρ (выч.), г см ⁻³	1.480
μ , мм ⁻¹	0.991
$F(000)$	1620
Область сканирования по θ , град	1.9–26.0
Диапазон индексов	$-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 19$, $-24 \leq l \leq 24$
Общее число отражений	27374
Число независимых отражений	13868
R_{int}	0.028
Полнота данных по $\theta = 25.242^\circ$, %	99.0
T_{max}/T_{min}	0.7457/0.6526
Число наблюдаемых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	9555
Количество отражений/число рестрейнов/число параметров	13868/78/786
Добротность подгонки	1.06
$R(I > 2\sigma(I))$	$R_1 = 0.0580$, $wR_2 = 0.1445$
R (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0835$, $wR_2 = 0.1697$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e \text{ \AA}^{-3}$	2.00/–1.22

пределах за счет образования множественных “межмолекулярных” связей атомов серебра с атомами кислорода нитрат-анионов и атомами азота пиридиновых заместителей каликсареновой платформы.

В то же время лиганд L^5 находится в конформации, у которой все четыре атома азота вступают в экзо-координацию с атомами металла, ориентируясь наружу относительно макроциклической полости молекулы. При этом следует отметить, что атомы азота от двух проксимальных пиридиновых фрагментов одной молекулы в процессе координации с $Ag(1)$ и $Ag(2)$, принадлежащих со-

седним $[Ag_6]$ -кластерам, образуют двойной бидентантный хелат с участием атомов серы платформы макроцикла, что приводит к образованию 1D-цепочек, ориентированных вдоль кристаллографической оси $0x$ (рис. 2). Цепочки связываются в кристалле между собой за счет вовлечения атомов азота от оставшихся пиридиновых групп тикаликсарена в координацию с катионами $Ag(3)$, формируя окончательную 3D-структуру КП (рис. 3). В результате было установлено, что в наблюдаемом структурном мотиве полученного координационного соединения каждый $[Ag_6]$ -кластер связан с восемью прилегающими к нему молекулами

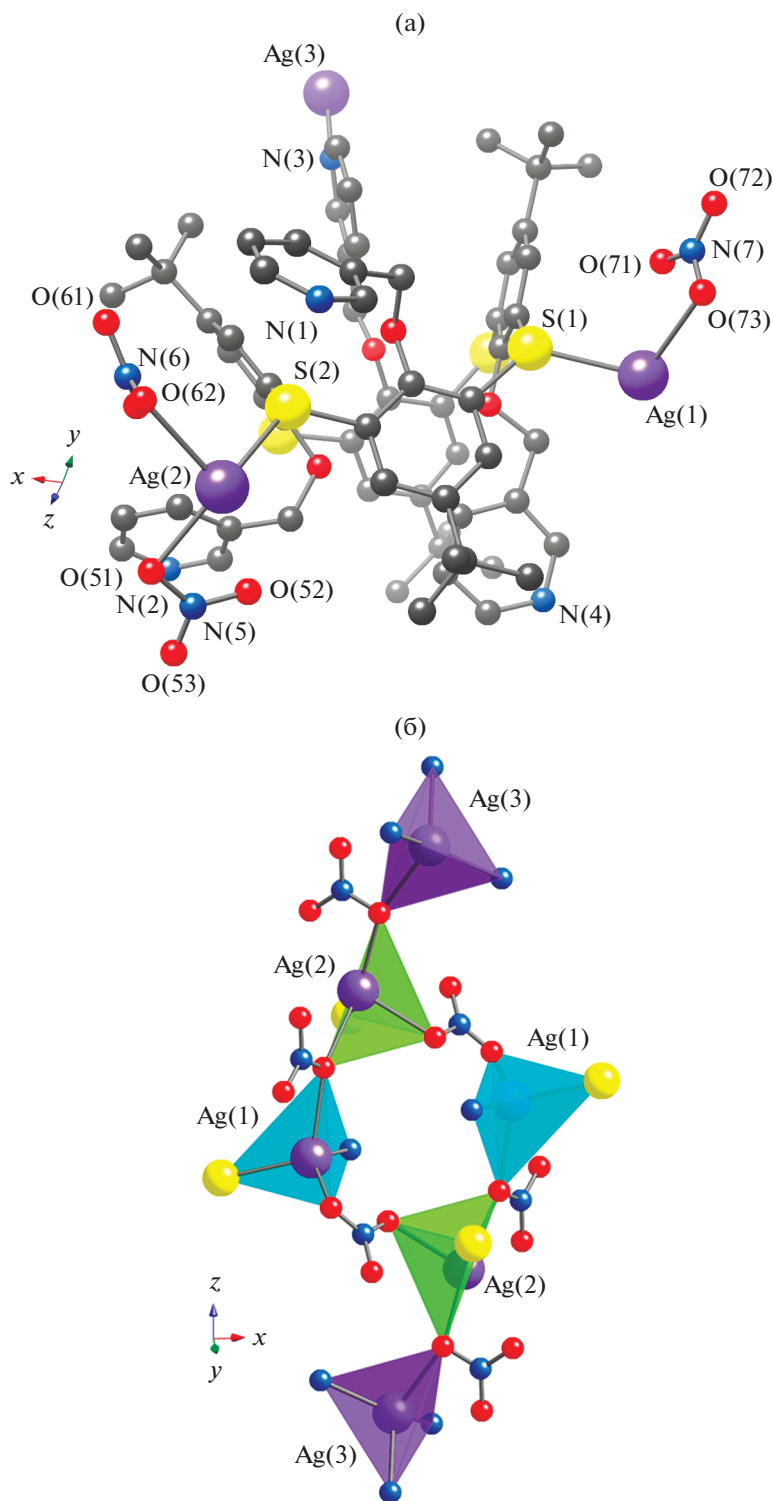


Рис. 1. Геометрия независимой части кристалла I (а); вид S-образного [Ag₆]-кластера, демонстрирующее координационное окружение катионов серебра(I) в структуре координационного полимера I (б). На рис. 1–3 атомы водорода не показаны, для разупорядоченных *tert*-бутильных заместителей показаны основные положения.

тиакаликсарена L⁵, в то время как каждая молекула органического лиганда взаимодействует с четырьмя окружающими ее [Ag₆]-частицами, что ведет к стехиометрии [Ag₆]/L⁵ = 1/2.

В кристалле I наблюдается свободный объем 361 Å³ на элементарную ячейку, эквивалентный 10% объема кристалла, что обусловлено наличием пор вдоль оси 0x, заполненных разупорядо-

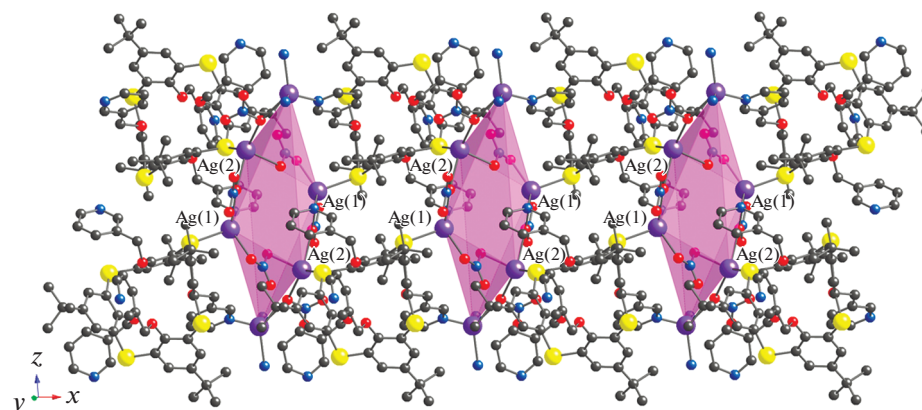


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I, показывающий образование 1D-цепочки вдоль оси $0x$, в которой $[Ag_6]$ -кластеры последовательно связаны между собой за счет молекул каликсаренов, выступающих как *bis*-бидентантные лиганды.

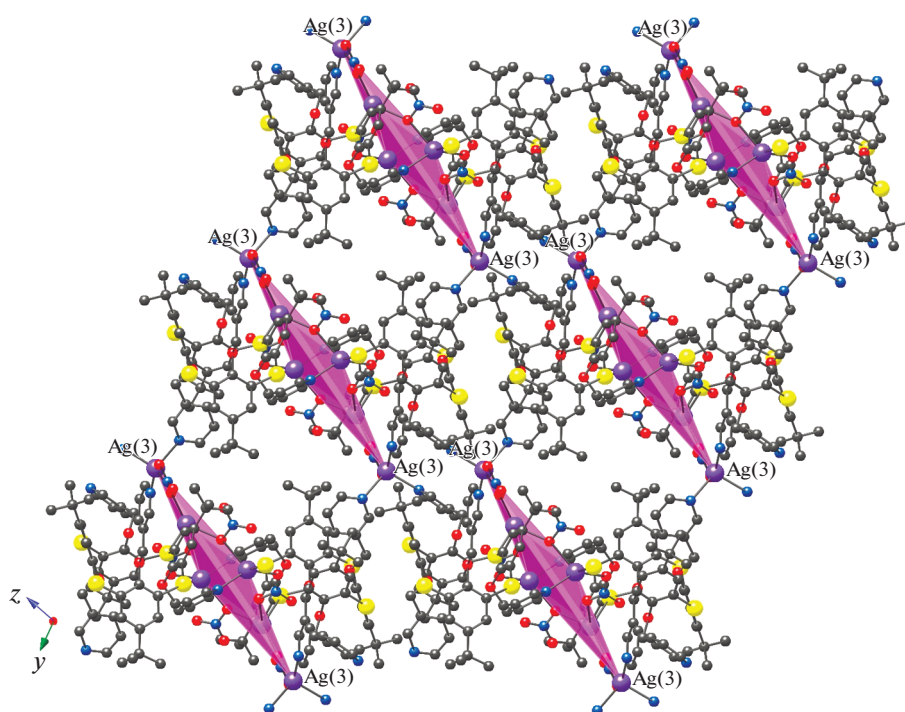


Рис. 3. Кристаллическая упаковка гексадерных серебряных кластеров в кристалле I.

ченными сольватными молекулами (две молекулы хлористого метилена, предположительно).

Анализ Кембриджской кристаллографической базы данных показал, что в литературе имеются четыре структуры комплексов производных тиакаликсарена (L^4 , L^6 и L^7) с нитратом серебра (I), в двух из которых (LIQTOW [28] и POXNEW [20]) наблюдается образование 1D- и 3D-КП, в одной — димерный комплекс (UREFAZ [29]) и единственная структура такого соединения (SEVJEJ [30]), в которой схожий *трет*-бутилтиакаликс[4]арен L^8 ,

содержащий два иминопиридильных фрагмента, образовал дискретный комплекс с двумя формульными единицами нитрата серебра. Во всех случаях макроцикл находится в конформации 1,3-альтернат.

В кристалле LIQTOW наблюдается стехиометрия $Ag/L^6 = 2/1$. Следует отметить, что ионы серебра(I) имеют тригональную координацию, линейно связывая прилегающие молекулы тиакаликс[4]арена за счет взаимодействий с атомами азота пиридинильных групп и атомом кислорода

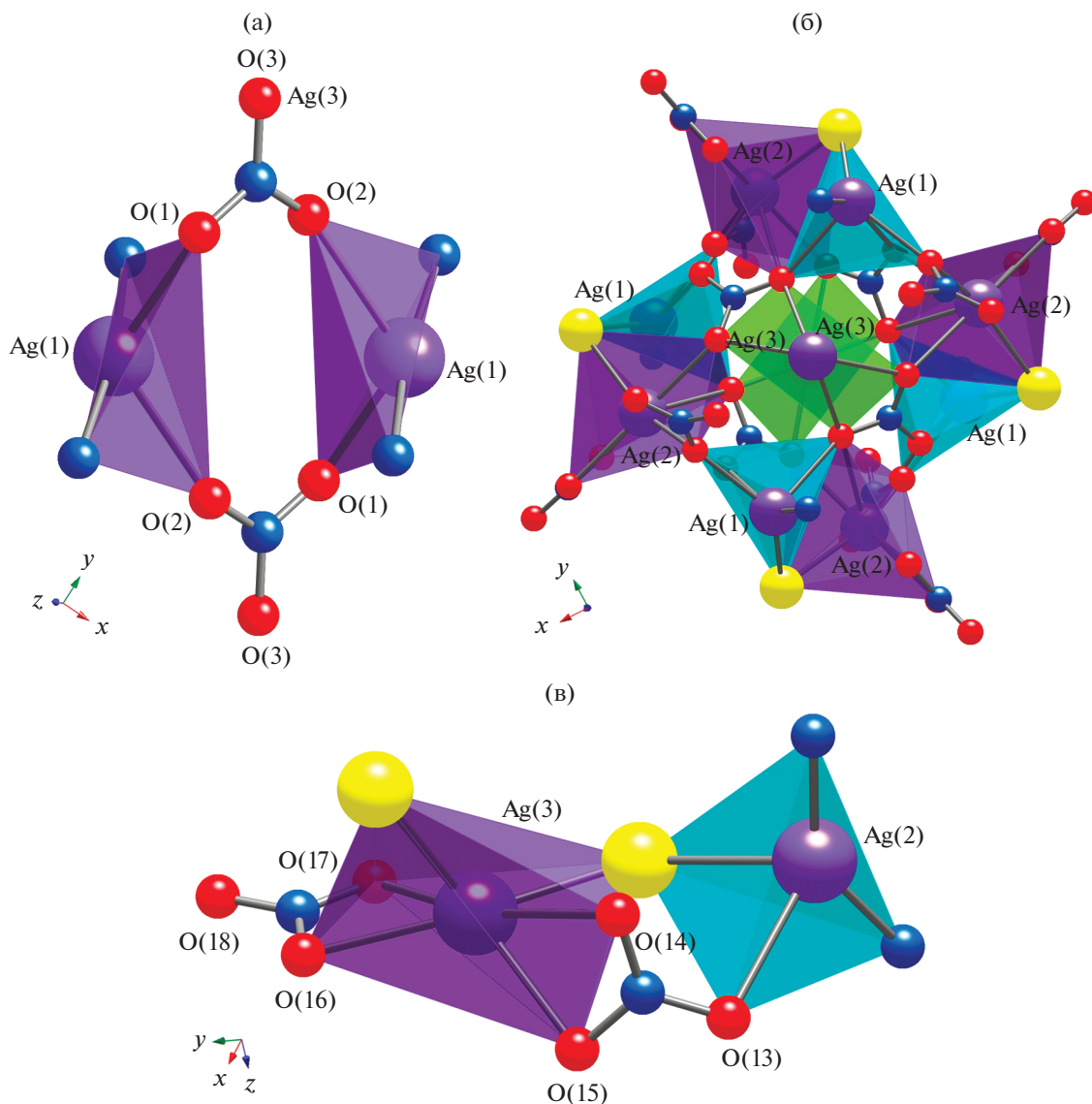


Рис. 4. Структуры известных серебряных кластеров в координационных соединениях на основе тетразамещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов: а – LIQTOW [28] для L^6 , б – POXNEW [20] для L^4 , в – UPEFAZ [29] для L^7 .

нитрат-аниона, что приводит к формированию 1D-КП. Если учитывать в данной структуре сравнительно более слабые контакты $Ag(1)–O(2)$ ($2.898(3) \text{ \AA}$) между атомами серебра(I) и кислородами нитрат-анионов от соседних 1D-цепочек, то формально можно выделить образование димерных $[Ag_2]$ -кластеров ($d_{Ag–Ag} = 4.4389(4) \text{ \AA}$) (рис. 4а). В таком случае, 1D-структура координационного полимера может быть рассмотрена как 3D.

В кристалле POXNEW 3D-КП образуется за счет чередования молекул каликсарена L^4 и четырехзарядных поляядерных комплексных катионов $Ag_{10}(NO_3)_6^{4+}$, в которых связи $Ag–O$ варьируют в пределах $2.40(6)–2.82(8) \text{ \AA}$, а расстояние $Ag(1)–$

$Ag(3)$ и $Ag(2)–Ag(3)$ составляют 3.85 и 5.38 \AA соответственно (рис. 4б).

В кристалле UPEFAZ (рис. 4в) образуется дискретный комплекс за счет связывания двух биядерных кластеров катионов серебра(I), в которых атомы металла находятся в искаженном тетраэдрическом ($Ag(2)$) и октаэдрическом координационном окружении ($Ag(3)$), молекула тиакаликс[4]арена L^7 с четырьмя триазолильными заместителями находится в пространственной конфигурации конус. При этом один из двух координированных нитрат-анионов вместе с атомом серы каликсареновой платформы играет роль связывающей мостиковой частицы. В случае $Ag(3)$ нитрат-анионы выступают как бидентантные лиганды, в которых расстояния $Ag–O$ варьируют в пределах $2.45(1)–$

2.726(8) Å. В то же время наблюдаемое расстояние между одним из кислородов (O14) мостикового нитрат-аниона с атомом Ag(2) равно 3.128(8) Å, что является достаточно высоким значением для координационной связи Ag—O, чтобы считать нитрат-анион бидентантным лигандом. В структуре кластера атомы серебра расположены друг от друга на расстоянии 4.716(1) Å.

Наиболее близким с точки зрения природы координирующей группы к соединению I является соединение SEVJEJ, образованное макроциклом L⁸, поэтому будем сравнивать геометрические параметры этих двух молекул. Атомы серебра в комплексе SEVJEJ координированы атомом серы, двумя атомами кислорода нитрат-аниона и двумя атомами азота пиридинаминогруппы. В отличие от комплекса I, межмолекулярных координационных связей в нем не образуется, и он является дискретным ассоциатом, а не координационным полимером. Далее будет проведено сравнение кристаллических структур этих соединений, используя усредненные значения геометрических параметров симметрично зависимых фрагментов.

Длины связей и валентные углы каликсареновых платформ в структурах I и SEVJEJ в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и совпадают с наблюдаемыми в молекулах *трет*-бутилтиокаликсаренов, поэтому в дальнейшем обсуждаться не будут.

Длины связей Ag—S в кристалле I (2.626(2) и 2.690(2) Å) значительно больше, чем в комплексе SEVJEJ (средн. 2.494(2) Å), а связей Ag—N (от 2.257(4) до 2.399(4) Å), наоборот, меньше, чем в комплексе SEVJEJ (2.350(6) и 2.358(6) Å). Длины связей Ag—O в кристалле I варьируют в очень широких пределах (от 2.378(6) до 2.859(6) Å), в комплексе SEVJEJ также варьируют от 2.349(6) до 2.617(9) Å. Практически во всех комплексах одновалентного серебра с нитрат-анионами наблюдается существенное различие двух связей Ag—O одного аниона. Во многих структурах авторы не интерпретируют связь, если расстояние Ag—O превышает 2.6 Å, т.е. рассматривают формально бидентатный лиганд NO₃ как монодентатный. При таком подходе атомы серебра в комплексах имеют обычную незначительно искаженную тетраэдрическую координацию, что было продемонстрировано в случае I.

Таким образом, был получен новый 3D координационный полимер I, структура которого была изучена в кристаллической фазе методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Было показано, что лиганд L⁵ совместно с нитрат-анионами способен стабилизировать образование гексаэдрических кластеров серебра(I) в структуре координационного полимера за счет вовлечения в процесс координации “мягких” по Пирсону атомов серы ти-

акаликс[4]ареновой платформы. Полученный результат свидетельствует о высокой координирующей способности лиганда L⁵, что может быть использовано в дальнейшем для получения новых координационных полимеров, содержащих металлокластеры в своей структуре. На данный момент продолжается изучение координационных свойств лиганда L⁵ по отношению к другим “мягким” и “жестким” катионам металлов в присутствии различных координирующих анионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование монокристаллов проведено в Федеральном спектроскопическом центре коллективного пользования Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН на базе Лаборатории дифракционных методов исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gutsche C.D.* Calixarenes Revisited. Monographs in Supramolecular Chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. P. 235.
2. *Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. P. 3971.
3. *Rao P., Hosseini M.W., De Cian A. et al.* // *Chem. Commun.* 1999. P. 2169.
4. *Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 352. P. 151.
5. *Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 9946.
6. *Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al.* // *Macroheterocycles* 2017. V. 10. № 2. P. 147.
7. *Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al.* // *CrystEngComm* 2018. V. 20. P. 1130.
8. *Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 12. P. 6776.
9. *Dayanova I.R., Shamsieva A.V., Strel'nik I.D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 7. P. 5402.
10. *Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 2. P. 1048.
11. *Hanga X., Bi Y.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 3749.
12. *Zeng Y., Havenridge, S., Gharib M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 9405.
13. *Bi Y., Liao W., Wang X. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. P. 4989.
14. *Noamane M.H., Ferlay S., Abidi R. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 3327.
15. *Yu C.-X., Hu F.-L., Liu M.-Y. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 10. P. 5441.

16. *Helttunen K., Nissinen M.* // *CrystEngComm*. 2016. V. 18. P. 4944.
17. *Li J.-F., Du P., Liu Y.-Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 3715.
18. *Jin Y., Zhang C., Dong X.-Y. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 2297.
19. *Chen W., Chen S., Schneider H. et al.* *Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals Synthesis, Properties and Applications.* Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014.
20. *Kozłova M.N., Ferlay S., Kyritsakas N. et al.* // *Chem. Commun.* 2009. P. 2514.
21. *Guan Z.-J., Hu F., Yuan S.-F. et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. P. 3360.
22. *Guan Z.-J., Zeng J.-L., Nan Z.-A. et al.* // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. № 8. e1600323.
23. *Wang Z., Su H.F., Gong Y.W. et al.* // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 308.
24. *Becker H.G., Berger W., Domschke G.* *Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum.* Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1965.
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
26. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
27. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
28. *Ovsyannikov A., Ferlay S., Solovieva S.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 158.
29. *Ovsyannikov A.S., Epifanova N.A., Popova E.V. et al.* // *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. P. 189.
30. *Bhalla V., Babu J.N., Kumar M. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 1581.