

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.732;546.733;547.836.3;539.26

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРИС-ФЕНАНТРОЛИН  
КОБАЛЬТА(II/III) С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИДНЫМИ АНИОНАМИ<sup>1</sup>

© 2021 г. П. Калле<sup>a, b</sup>, С. И. Беззубов<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 29.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Синтезирован и структурно охарактеризован перхлорат трис-фенантролин кобальта(II), а также аналогичные соли с полииодидными анионами. В кристаллах комплексные катионы упакованы посредством многочисленных C–H $\cdots$  $\pi$ - и  $\pi\cdots\pi$ -контактов, тогда как иодсодержащие анионы изолированы и взаимодействуют с  $\pi$ -системой ароматических лигандов. Спонтанное окисление трис-фенантролин кобальта(II) иодом приводит к кристаллическому продукту, содержащему трехзарядный комплексный катион, трииодид-анионы и молекулярный иод. В кристалле анионы и молекулы иода образуют каркас из атомов иода, выстроенный за счет галоген-галогеновых взаимодействий, тогда как комплексные катионы за счет контактов C–H $\cdots$ I и I $\cdots\pi$  удерживаются в этом каркасе и непосредственно друг с другом не взаимодействуют. Исследование проясняет природу взаимодействий, которые могут иметь место при работе сенсibilизированных красителем солнечных элементов, содержащих тандемные иодные и кобальтовые редокс-медиаторы.

**Ключевые слова:** 1,10-фенантролин, рентгеноструктурный анализ, полииодиды

**DOI:** 10.31857/S0044457X21110106

ВВЕДЕНИЕ

С момента изобретения сенсibilизированных красителем солнечных элементов (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC) окислительно-восстановительная пара трииодид/иодид была предпочтительным медиатором (переносчиком электронов между фотоанодом и фотокатодом), обеспечивающим медленную рекомбинацию электронов и быструю регенерацию красителя [1]. Тем не менее ряд недостатков электролита на основе иода ограничивают производительность DSSC: коррозия металла фотоанода, сублимация иода, поглощение видимого света полииодидными, неподходящий для некоторых красителей окислительно-восстановительный потенциал пары I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> [2]. Среди медиаторов, не содержащих иода, наиболее перспективными являются полипиридиновые комплексы кобальта(II/III), редокс-потенциал которых можно тонко подстраивать, варьируя заместители в лигандах [3, 4]. Однако кобальтовые электролиты также не идеальны и их

основные проблемы связаны с медленным массопереносом и неэффективным переносом заряда на фотокатоде [5, 6]. Удобный способ сочетать полезные свойства различных медиаторов и минимизировать их негативные эффекты — это стратегия тандемного электролита [7–9]. При конструировании ячеек с тандемным электролитом пару Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> обычно комбинируют с кинетически быстрым медиатором [10–12], тогда как работу пары I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> оптимизируют путем добавления окислительно-восстановительной пары с потенциалом, достаточным для подавления образования I<sub>3</sub><sup>-</sup>, что сохраняет электролит бесцветным и увеличивает напряжение, создаваемое такой ячейкой [13, 14].

Удивительно, но лишь в одной работе кобальтовая и иодная редокс-пары были объединены в тандемный электролит [15]. Авторы зафиксировали увеличение эффективности работы ячейки на основе двойного электролита по сравнению с таковой для ячеек с однокомпонентным медиатором. Они предположили, что окислительно-восстановительная пара на основе кобальта действует преимущественно как восстанавливающий

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21110106

**Таблица 1.** Межатомные расстояния Co–N (Å) в структурах [Co(phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и соединений **1–3** и их сравнение с данными Кембриджского банка (CSD)

Структура	Co–N <sub>1</sub>	Co–N <sub>2</sub>	Co–N <sub>3</sub>	Co–N <sub>4</sub>	Co–N <sub>5</sub>	Co–N <sub>6</sub>	Среднее	Ст. откл.
[Co(phen) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.146(4)	2.122(4)	2.130(4)	2.134(4)	2.143(4)	2.150(4)	2.138	0.011
<b>1</b>	2.130(3)	2.140(3)	2.133(3)	2.141(3)	2.138(3)	2.120(3)	2.134	0.008
<b>2</b>	2.133(2)	2.127(2)	2.151(2)	2.143(2)	2.124(2)	2.121(2)	2.133	0.012
<b>3</b>	1.950(5)	1.948(5)	1.946(5)	1.939(5)	1.950(5)	1.944(5)	1.946	0.004
Co(+3)–N(phen), CSD							1.940	0.008
Co(+2)–N(phen), CSD							2.134	0.010

краситель агент (на фотоаноде), тогда как триодид-иодидная пара работает на фотокатоде, причем из такой модели следует, что между электродами могут возникать градиенты концентрации компонентов.

Процессы в этой сложной системе трудно изучать в жидкой среде из-за высокой подвижности частиц. Представляется разумным проводить исследование кристаллических образцов, в которых при сохранении физической сущности процессов, происходящих в жидкости, удастся “заморозить” частицы и изучить межмолекулярные взаимодействия между ними с помощью рентгеноструктурного анализа [16].

В качестве объектов исследования были отобраны катионные *трис*-комплексы кобальта(II/III) с 1,10-фенантролином, которые кристаллизовали в виде солей из растворов, содержащих различные формы иода, с последующим изучением полученных кристаллов с помощью РСА и выявлением особенностей кристаллической упаковки. Учитывая, что, согласно Кембриджскому банку данных, существует только одна структурно охарактеризованная соль *трис*-фенантролин кобальта(II) с триодид-анионом [17], дополнительные структурные данные представляют ценность для понимания природы взаимодействий между противоионами в этой системе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Описание молекулярных структур комплексных катионов

Структуры перхлората, иодид-триодида и триодида *трис*-фенантролин кобальта(II) [Co(phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Co(phen)<sub>3</sub>]I<sub>3</sub>I (соединение **1**) и [Co(phen)<sub>3</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (соединение **2**), а также тетраид триодида *трис*-фенантролин кобальта(III) [Co(phen)<sub>3</sub>](I<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4I<sub>2</sub> (соединение **3**) содержат одинаковый по составу катион, в котором атом кобальта находится практически в идеальном октаэдрическом окружении, образованном шестью атомами азота трех молекул *o*-фенантролина. Межатомные расстояния Co–N приведены в табл. 1.

Средние значения длин связей Co–N в двухзарядных катионах, входящих в состав структур исходного перхлората и соединений **1** и **2**, находятся в хорошем согласии между собой, а также соответствуют значениям из Кембриджского банка для аналогичных комплексов. В структуре **3**, содержащей трехзарядный катион, средняя длина связи Co–N также хорошо согласуется с литературными данными и почти на 0.2 Å меньше таковой в двухзарядных катионах, что объясняется уменьшением ионного радиуса кобальта при окислении до степени окисления +3.

Во всех четырех структурах три молекулы 1,10-фенантролина не испытывают стерического напряжения и демонстрируют плоскую геометрию. Меньший радиус Co(+3) по сравнению с Co(+2) приводит к тому, что в двухзарядных комплексных катионах углы NCoN, образованные каждым лигандом по отдельности, составляют не более 78.61(8)°, тогда как в трехзарядном катионе аналогичные углы лежат в диапазоне 84.3(2)°–84.8(2)°, что обеспечивает существование более правильного октаэдра для трехзарядного катиона.

### Описание кристаллических упаковок

**Перхлорат *трис*-фенантролин кобальта(II) гидрат.** Комплексные катионы выстраиваются в плотные цепи вдоль оси *c* за счет совместного действия π··π- и C–H··π-взаимодействий (рис. 1). Цепи образуют слои в плоскости *0ac*, в которых имеются небольшие карманы, содержащие анионы и молекулы воды, связанные с последними и между собой водородными связями. Оба перхлорат-аниона поворотом неупорядочены по двум позициям вдоль одной из связей Cl–O так, что разупорядоченные части анионов направлены в пространство между слоями, тем самым обеспечивая их более плотное прилегание вдоль оси *b*. Связь структурных единиц вдоль направлений *a* и *b*, по-видимому, достигается в основном за счет электростатического взаимодействия между противоионами.

**Соединение 1.** Упаковка кристалла формируется за счет π··π- и C–H··π-контактов между сосед-

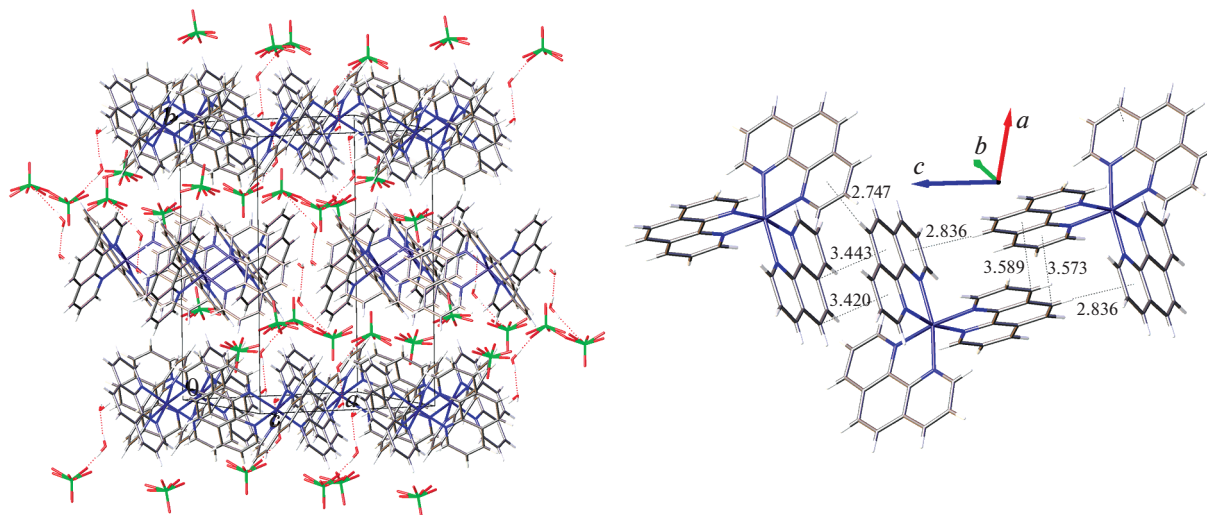


Рис. 1. Фрагменты кристаллической упаковки  $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ . Межмолекулярные контакты приведены в Å.

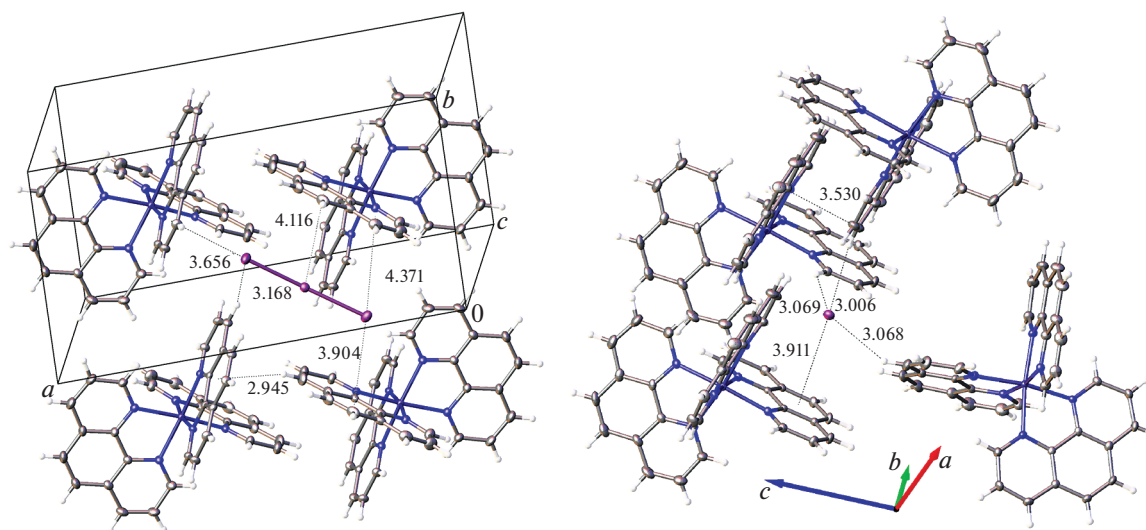


Рис. 2. Фрагменты кристаллической упаковки соединения **1** (молекулы растворителя не показаны): окружение трийодид-аниона (слева), окружение иодида (справа). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Межмолекулярные контакты приведены в Å.

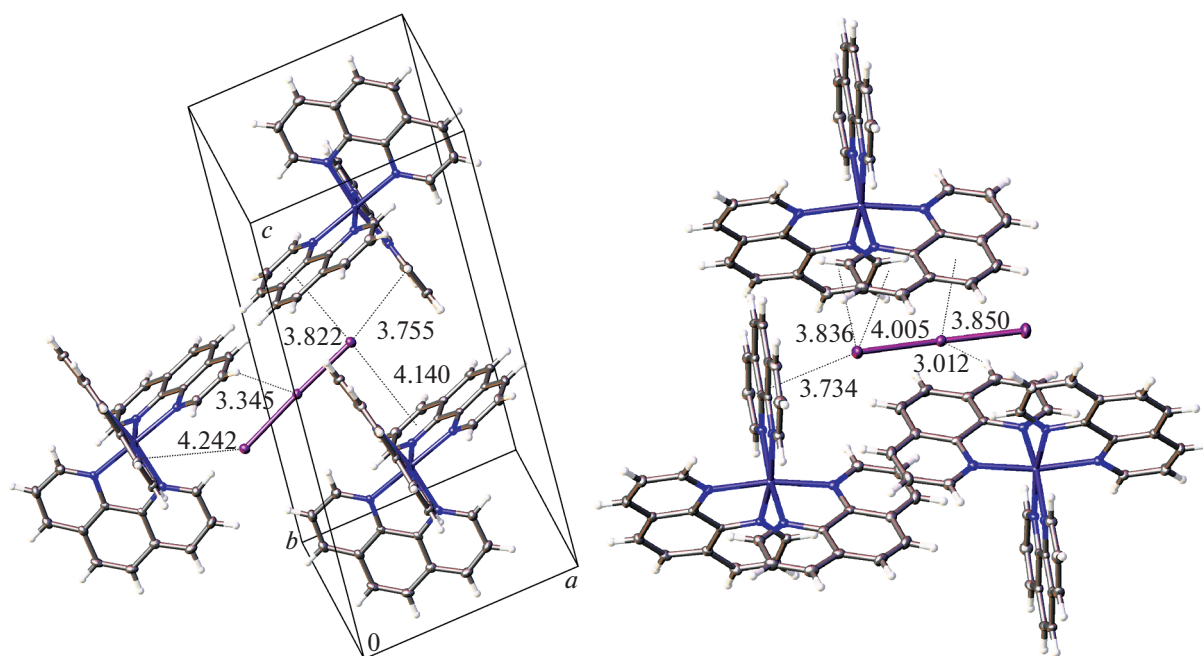
ними комплексными катионами, а также за счет многочисленных взаимодействий  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$  и  $\text{I}\cdots\pi$  (рис. 2). Молекулы ацетонитрила заполняют каналы, проходящие вдоль оси  $b$ .

**Соединение 2.** Комплексные катионы формируют слои вдоль плоскости  $\{011\}$  за счет  $\pi\cdots\pi$ - и  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействий. Анионы и молекулы ацетонитрила занимают межслоевое пространство и участвуют в формировании упаковки посредством  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ - и  $\text{I}\cdots\pi$ -контактов (рис. 3).

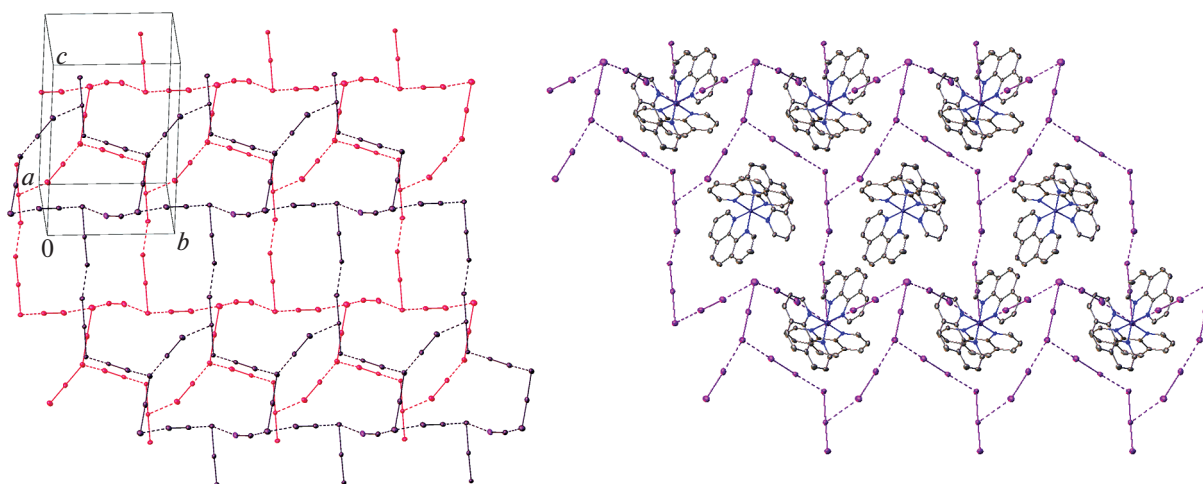
**Соединение 3.** Упаковка кристалла главным образом сформирована за счет галоген-галогеновых контактов между анионами трийодида, иоди-

да и молекулами иода ( $d_{\min}(\text{I}\cdots\text{I}) = 3.179(2) \text{ \AA}$ ). Иодсодержащие частицы объединены в зигзагообразные слои, находящиеся в плоскости  $0bc$  и расположенные друг над другом со смещением (рис. 4). Слои образуют трехмерную иод-полиидидную сетку, в которой имеются ячейки, занятые не связанными друг с другом комплексными катионами, участвующими в многочисленных  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ - и  $\text{I}\cdots\pi$ -контактах со структурными единицами иодполиидидной сетки.

Исходный комплекс – перхлорат *трис*-фенантролин кобальта(II) – синтезирован и охарактеризован с применением  $^1\text{H}$  ЯМР, РСА, РФА, ЦВА



**Рис. 3.** Фрагменты кристаллической упаковки соединения **2** (молекулы растворителя не показаны): эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Межмолекулярные контакты приведены в Å.



**Рис. 4.** Два иод-полииодидных слоя в структуре соединения **3** (слева) и расположение комплексных катионов  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$  относительно одного слоя (справа), атомы водорода не показаны. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

и УФ-спектроскопии (рис. С1–С7, табл. С1–С3). Хотя данное соединение описано ранее [18–21], в настоящей работе выращены кристаллы его новой модификации, для которой установлена кристаллическая структура, сформированная из чередующихся слоев катионов и анионов. Впервые структура данного соединения уточнена с *R*-фактором ниже 7%. Комплекс демонстрирует обратимое окислительно-восстановительное поведение,

отвечающее одноэлектронному процессу  $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$  (рис. С6). В спектре поглощения комплекса интенсивные полосы в УФ-диапазоне обусловлены внутрiligандными электронными переходами, тогда как широкая полоса, частично регистрируемая в видимом диапазоне, отвечает переходам с переносом заряда; *d*–*d*-переходы не зафиксированы (рис. С7). В спектре протонного магнитного резонанса полу-

ченной соли наблюдаются сигналы в диапазоне от 17 до 109 м.д. (рис. С1), что типично для парамагнитных комплексов кобальта(II) [22, 23]. При окислении этой соли перекисью водорода слабые сигналы исчезают и возникают сигналы в районе 7–10 м.д. (рис. С2), характерные для диамагнитных комплексов кобальта(III), что подтверждает полноту окисления.

Взаимодействие перхлората *трис*-фенантролин кобальта(II) с раствором трийодид-йодидного электролита в ацетонитриле ( $C(I^-)/C(I_2) = 10/1$ ) приводит к образованию кристаллической соли  $[Co(phen)_3](I_3)I \cdot CH_3CN$  (соединение **1**), содержащей небольшую примесь соли  $[Co(phen)_3](I_3)_2 \cdot CH_3CN$  (соединение **2**). Ожидается, что *трис*-фенантролин кобальта(III), обладающий редокс-потенциалом 0.64 В отн. СВЭ в ацетонитриле, реагирует с аналогичным электролитом ( $E(I_3^-/I^-) = 0.35$  В отн. СВЭ), окисляя не связанный в комплекс йодид и давая соединение **1**.

В кристалле соединения **1** упаковка сформирована главным образом за счет взаимодействий между комплексными катионами, тогда как изолированные йодсодержащие частицы занимают пустоты и дают контакты с  $\pi$ -системой лигандов. В отличие от этого кристаллическая упаковка соединения **2** (имеющего изоструктурный аналог  $[Fe(phen)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$  [24]) близка к таковой для исходного перхлората и содержит слои из анионов и молекул ацетонитрила, уложенные между слоями из комплексных катионов. Кратчайшее расстояние  $I \cdots I$  между соседними трийодидами, составляющее  $4.2574(3) \text{ \AA}$ , не позволяет говорить о наличии каких-либо более крупных полийодидных образований в данной структуре (по данным [25], существенными взаимодействиями между атомами йода являются те, для которых межатомные расстояния не превышают  $4.0 \text{ \AA}$  – удвоенный ван-дер-ваальсов радиус йода).

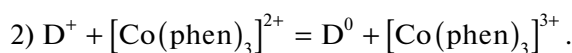
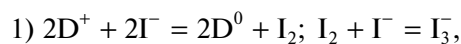
В ацетонитриле йод может существовать в виде радикалов, причем редокс-потенциал пар  $I_2^-/I^-$  и  $I^{\cdot}/I^-$  гораздо выше редокс-потенциала пары  $[Co(phen)_3]^{3+}/[Co(phen)_3]^{2+}$  [26]. Именно поэтому в соединении **3**, полученном при использовании растворов нейтрального йода, кобальт окислен до с.о. +3, что подтверждается не только РСА (табл. 1), но и спектром протонного магнитного резонанса, полностью аналогичным спектру  $[Co(phen)_3](ClO_4)_3$ .

Наличие свободного йода оказывает существенное воздействие и на кристаллическую упаковку соединения **3**, где за счет галоген-галогеновых контактов формируется трехмерная йод-полийодидная структура, в которой симметричные практически сферические катионы занимают пу-

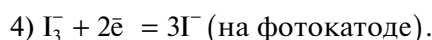
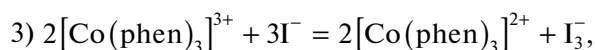
стоты и непосредственно между собой не взаимодействуют.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах соединений **1–3** может быть полезным для построения модели, описывающей совместную работу кобальтового и йодного медиаторов в DSSC. При этом ключевую роль играет взаимодействие между компонентами ячейки в приэлектродном пространстве близи фотоанода (мезопористый диоксид титана с нанесенным на него красителем), поскольку именно здесь происходят основные “паразитные” процессы рекомбинации заряда, приводящие к уменьшению эффективности [27, 28].

При использовании тандемного электролита после поглощения света и передачи электрона в зону проводимости полупроводника окисленная молекула красителя ( $D^+$ ) может быть восстановлена как йодидом, так и комплексом кобальта(II) согласно уравнениям реакций в ионной форме:

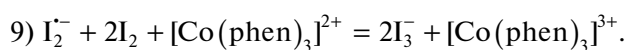
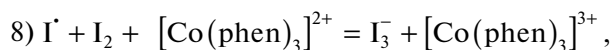
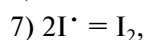
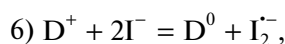
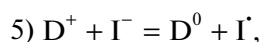


Если опираться на предложенную авторами [15] модель, то в прианодном пространстве преимущественно протекает реакция (2), вследствие чего там накапливается  $[Co(phen)_3]^{3+}$ , далее восстанавливаемый йодидом, переходящим, в свою очередь, в трийодид, диффундирующий к фотокатоду для восстановления:



Соединения **1** и **2** отвечают такой модели и демонстрируют “замороженное” состояние, образующееся после реакции (3).

При условии, что концентрации компонентов в тандемном электролите сопоставимы, трудно ожидать, что комплекс кобальта будет концентрироваться в прианодном пространстве, тогда как трийодид – в прикатодном, как предполагают авторы [15]. Во всяком случае, допустима модель с альтернативным распределением компонентов, при котором протекает цепочка превращений:



В ячейке образование йодсодержащих радикалов вызвано тем, что стандартные красители имеют редокс-потенциал около 1 В отн. СВЭ, и йодид может окисляться до более высокоэнерге-

тических частиц [29]. Учитывая очень высокую площадь поверхности мезопористого диоксида титана и, соответственно, высокую концентрацию красителя на нем [27], можно ожидать, что содержание иода, не связанного в триодид, в приповерхностном слое может в несколько раз, если не на порядки, превышать таковое в объеме электролита. Поэтому модель, иллюстрируемая реакциями (5)–(9), также представляется состоятельной, тогда как соединение **3** отвечает одному из состояний тандемного электролита, допустимого в рамках этой модели. Кроме того, образование полииодидов большего, чем триодид, размера и даже протяженных полииодидных цепей в приэлектродном пространстве также возможно (что подчеркивается авторами [30, 31]), причем это объясняло бы механизм переноса заряда в ячейке, особенно учитывая способность полииодидных цепей проводить электрический ток [32–35].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы три соли *трис*-фенантролин кобальта(II) с перхлоратом, иодидом и триодидом в качестве анионов, а также соль *трис*-фенантролин кобальта(III), содержащая анионы триодида и нейтральные молекулы иода. Установлено, что в растворе стандартного иодного электролита для DSSC (доминирующая форма – триодид) может существовать двухзарядный комплексный катион  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ , тогда как присутствие свободного иода в системе приводит к окислению кобальта до степени окисления +3. В кристаллах солей кобальта(II) комплексные катионы взаимодействуют посредством многочисленных C–H $\cdots$  $\pi$ - и  $\pi\cdots\pi$ -контактов, тогда как иодсодержащие частицы изолированы и взаимодействуют с  $\pi$ -системой ароматических лигандов. Упаковка соли кобальта(III), напротив, сформирована главным образом за счет галоген-галогеновых контактов между триодидами и молекулярным иодом, а катионы занимают пустоты в полииодидном каркасе и непосредственно между собой не взаимодействуют. Полученные данные позволяют предполагать значительную роль полииодидных цепей в переносе заряда в DSSC.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00351). Рентгеновские исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Статья содержит файл с сопроводительными материалами, включающими полное описание экспери-

ментальной части работы, спектры  $^1\text{H}$  ЯМР, результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, данные циклической вольтамперометрии и УФ-спектроскопии.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boschloo G., Hagfeldt A.* // Acc. Chem. Res. 2009. V. 42. № 11. P. 1819. <https://doi.org/10.1021/ar900138m>
2. *Wu J., Lan Z., Lin J. et al.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 5. P. 2136. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
3. *Sapp S.A., Elliott C.M., Contado C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 37. P. 11215. <https://doi.org/10.1021/ja027355y>
4. *Nusbaumer H., Zakeeruddin S.M., Moser J.E. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2003. V. 9. № 16. P. 3756. <https://doi.org/10.1002/chem.200204577>
5. *Moser J., Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin M.K. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10461. <https://doi.org/10.1021/jp012075a>
6. *Klahr B.M., Hamann T.W.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. № 31. P. 14040. <https://doi.org/10.1021/jp903431s>
7. *Baillargeon J., Xie Y., Hamann T.W.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 39. P. 33544. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01626>
8. *Li C.T., Lee C.P., Lee C.T. et al.* // ChemSusChem. 2015. V. 8. № 7. P. 1244. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403204>
9. *Cho W., Song D., Lee Y.G. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 2. P. 233. <https://doi.org/10.1039/c2ta00719c>
10. *Cazzanti S., Caramori S., Argazzi R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 31. P. 9996. <https://doi.org/10.1021/ja062087f>
11. *Hao Y., Yang W., Zhang L. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. № 1. P. 13934. <https://doi.org/10.1038/ncomms13934>
12. *Caramori S., Husson J., Beley M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2010. V. 16. № 8. P. 2611. <https://doi.org/10.1002/chem.200902761>
13. *Cong J., Yang X., Hao Y. et al.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 9. P. 3625. <https://doi.org/10.1039/c2ra20310c>
14. *Chu T.C., Lin R.Y.Y., Lee C.P. et al.* // ChemSusChem. 2014. V. 7. № 1. P. 146. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301015>
15. *Cong J., Hao Y., Sun L. et al.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301273>
16. *Tuikka M., Hirva P., Rissanen K. et al.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 15. P. 4499. <https://doi.org/10.1039/c1cc10491h>
17. *Tereshansy M.A., Goforth A.M., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online. 2005. V.

61. № 9. P. M1680.  
<https://doi.org/10.1107/S1600536805023883>
18. *Boys D., Escobar C., Wittke O.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1984. V. 40. № 8. P. 1359.  
<https://doi.org/10.1107/s0108270184007964>
19. *Chen X., Zhang D.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2014. V. 229. № 3. P. 247.  
<https://doi.org/10.1515/ncrs-2014-0125>
20. *England J., Bill E., Weyhermüller T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 24. P. 12002.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02415>
21. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2015. V. 428. P. 154.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029>
22. *Brisig B., Constable E.C., Housecroft C.E.* // *New J. Chem.* 2007. V. 31. № 8. P. 1437.  
<https://doi.org/10.1039/b707601k>
23. *Symes M.D., Wilson C.* // *Supramol. Chem.* 2018. V. 30. № 9. P. 742.  
<https://doi.org/10.1080/10610278.2017.1373195>
24. *Horn C., Berben L., Chow H. et al.* // *CrystEngComm.* 2002. V. 4. № 2. P. 7.  
<https://doi.org/10.1039/B109311H>
25. *Svensson P.H., Kloo L.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 5. P. 1649.  
<https://doi.org/10.1021/cr0204101>
26. *Gajardo F., Loeb B.* // *J. Chil. Chem. Soc.* 2011. V. 56. № 2. P. 697.  
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072011000200016>
27. *Teuscher J., Marchioro A., Andrés J. et al.* // *J. Phys. Chem. C* / 2014. V. 118. № 30. P. 17108.  
<https://doi.org/10.1021/jp501481c>
28. *Saygili Y., Stojanovic M., Flores-Díaz N. et al.* // *Inorganics.* 2019. V. 7. № 3. P. 30.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics7030030>
29. *Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. et al.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 11. P. 6595.  
<https://doi.org/10.1021/cr900356p>
30. *Mao Z., Ye Y., Lv H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 27. P. 10780.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201915824>
31. *Wang H., Zhang X., Gong F. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 1. P. 121.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201103785>
32. *Madhu S., Evans H.A., Doan-Nguyen V.V.T. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 28. P. 8032.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201601585>
33. *Starikov E.B.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1997. V. 64. № 4. P. 473.
34. *Lamberts K., Handels P., Englert U. et al.* // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. № 21. P. 3832.  
<https://doi.org/10.1039/C6CE00396F>
35. *Bartashevich E.V., Yushina I.D., Stash A.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 11. P. 5674.  
<https://doi.org/10.1021/cg500958q>