
**КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 546.786:546.723:546.171.8

**КООРДИНАЦИЯ АЗИДА К ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМ: СИНТЕЗ
(Bu₄N)_{4.3}K_{0.7}[PW₁₁O₃₉Fe^{III}N₃] · 2.5H₂O**
© 2022 г. В. С. Корнев^а*, П. А. Абрамов^а, М. Н. Соколов^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: wkorenev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Новый полиоксометаллатный комплекс железа (Bu₄N)_{4.3}K_{0.7}[PW₁₁O₃₉Fe^{III}N₃] · 2.5H₂O (**1**) получен с выходом 50% при взаимодействии K₇[PW₁₁O₃₉] · 14H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и NaN₃ с последующим добавлением Bu₄NBr. Соединение охарактеризовано с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии, колебательной спектроскопии. Параметры кристаллической структуры **1** определены методом РСА на монокристаллах. Сингония кубическая, пр. гр. *I*3*m*, *a* = 17.82(1) Å, что является типичным для солей анионов Кеггина с сильно разупорядоченными катионами Bu₄N⁺.

Ключевые слова: полиоксометаллаты, вольфраматы, комплексы железа, азидные комплексы

DOI: 10.31857/S0044457X22100324

ВВЕДЕНИЕ

Азидные комплексы переходных металлов вызывают интерес в связи с их способностью вступать в реакции циклоприсоединения по кратным связям с образованием триазолатных и тетразолатных комплексов [1–6]. Азидные комплексы железа(III) в таких реакциях обладают высокой реакционной способностью, например, при взаимодействии Na(NMe₂)₂[Fe(N₃)₆] с C₆H₅CN образуется комплекс с 5-фенилтетразолатными лигандами, разложение которого дает 5-фенилтетразол с высоким выходом (81% в расчете на бензонитрил) [7]. Термические и фотохимические реакции азидных комплексов переходных металлов используются также для генерации нитридных комплексов металлов в высоких степенях окисления путем отщепления азота и двухэлектронного восстановления образующегося *in situ* нитренового лиганда. Особенно интересны нитридокомплексы высоковалентного железа, которые могут быть вовлечены в процессы каталитической активации диазота [8]. Также показано, что Fe(V) и Fe(VI) при координации нитридного лиганда могут быть стабилизированы макроциклическими лигандами, такими как порфирины [9] или производные циклама [10]. Полученные нитридные комплексы далее могут претерпевать различные необычные превращения, такие как образование нитрозильного комплекса путем присоединения синглетного кислорода [11], а

также участвовать в реакциях активации связи C–H [12].

Монолакунарные гетерополианионы со структурой Кеггина типа [XW₁₁O₃₉]ⁿ⁻ давно рассматриваются как неорганические макроциклические лиганды, обладающие рядом аналогий с порфиринами. Можно ожидать, что ионы железа при координации такими анионами также будут стабилизироваться в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии в виде [XW₁₁O₃₉FeN]ⁿ⁻, которые могут быть генерированы из соответствующих азидных комплексов. Известно, что гетерополиоксовольфрамат-анионы типа [XW₁₁O₃₉ML]ⁿ⁻ способны активировать координированный лиганд L, тем самым повышая его реакционную способность [13, 14]. Недавно нами было показано, что азидный лиганд и ацетонитрил в координационной сфере Ru(III), координированного к монолакунарному аниону Кеггина [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, с легкостью вступают в реакцию циклоприсоединения с образованием тетразолатного комплекса [PW₁₁O₃₉Ru^{III}(N₄HC–CH₃)]⁴⁻ [15]. До настоящего времени азидсодержащие комплексы гетерополианионов не были известны. В данной работе описан способ получения и исследование первого азидного комплекса железа на основе гетерополивольфрамата состава (Bu₄N)_{4.3}K_{0.7}[PW₁₁O₃₉Fe^{III}N₃] · 2.5H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все манипуляции выполняли на воздухе. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Bu_4NBr и NaN_3 (все производства фирмы Sigma Aldrich), как и растворители, использовали без дополнительной очистки. $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ получали по известной методике [16].

ИК-спектры ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 (Digilab LLC, USA) с образцов, запрессованных в таблетки KBr. Элементный анализ на CHN выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Содержание вольфрама, железа, калия и фосфора определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи настольного сканирующего электронного микроскопа TM-3000 с энергодисперсионным анализатором химического состава Bruker Nano.

Термогравиметрические измерения проводили в атмосфере гелия с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы Netzsch. Масса навески 8–10 мг, Al_2O_3 -тигель, скорость потока 60 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин. Для более точного определения количества воды в кристаллогидратах исследуемых образцов проводили термолиз в изотермическом режиме. Для этого точную навеску образца (10–15 мг) выдерживали в течение нескольких часов при 80°C в потоке гелия до прекращения потери массы.

Масс-спектрометрию с ионизацией электропылением (ЭСИ-МС) проводили на масс-спектрометре Q-TOF Premier с ортогональным источником электрораспыления Z-spray (Waters, Manchester, UK) в Университете Хайме I (Кастельон, Испания).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов проводили по стандартной методике на автоматическом дифрактометре Bruker Apex Duo (150 К, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Интенсивность отражений измеряли методом ω - и γ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учитывали эмпирически по программе SADABS [17]. Структуру расшифровывали с помощью SHELXT [18] и уточняли полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 [19] в программе ShelXle [20].

Синтез $(\text{Bu}_4\text{N})_{4.3}\text{K}_{0.7}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (1). К раствору $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (6.40 г, 2.00 ммоль в 25 мл воды) при температуре 95°C добавляли твердый $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.84 г, 2.08 ммоль) небольшими порциями при перемешивании в течение 30 мин. Цвет раствора менялся на светло-желтый, полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 1 ч при температуре 95°C . Затем к реакционной смеси добавляли раствор NaN_3 (0.257 г, 3.98 ммоль в 3 мл воды), полученный тем-

но-оранжевый раствор перемешивали в течение 30 мин. Добавление избытка Bu_4NBr (раствор в воде) приводило к выпадению желтого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали ледяной водой ($2 \times 30\text{ мл}$) и высушивали в вакууме. Полученный продукт (5.09 г) перекристаллизовывали из ацетонитрила путем медленной диффузии паров диэтилового эфира. Выход полученных кубических оранжевых кристаллов составил 3.84 г (50%). Соединение стабильно во время хранения при комнатной температуре по крайней мере в течение двух лет.

	C	H	N	P	K	Fe	W
Найдено, %:	21.21;	4.16;	2.68;	0.83;	0.70;	1.47;	53.34.
Для $\text{C}_{68.8}\text{H}_{151.8}\text{N}_{7.3}\text{O}_{41.5}\text{PK}_{0.7}\text{FeW}_{11}$							
вычислено, %:	21.24;	4.14;	2.63;	0.80;	0.70;	1.44;	51.99.

ИК-спектр (ν , см^{-1} , KBr): 3435 (ср, оч. ш), 2961 (с), 2935 (ср), 2874 (ср), 2064 (с), 1633 (сл, ш.), 1484 (ср), 1466 (ср, пл.), 1382 (ср), 1343 (сл), 1282 (оч. сл), 1155 (сл), 1079 (с, пл.), 1067 (с), 1028 (сл), 960 (оч. с), 883 (с), 810 (оч. с, ш.), 739 (ср, пл.), 703 (ср), 667 (ср), 595 (ср), 516 (ср).

ЭСИ-МС ($\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$): 926.5 (926.1 для $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3 + 2\text{H}]^{3-}$), 1389.6 (1389.6 для $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3 + 3\text{H}]^{2-}$), 1509.4 (1510.2 для $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3 + \text{Bu}_4\text{N} + 2\text{H}]^{2-}$), 1627.1 (1628.9 для $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3 + 2\text{Bu}_4\text{N} + \text{H}]^{2-}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод синтеза железозамещенных полиоксовольфраматов типа Кеггина, описанный в литературе, заключается во взаимодействии аквакатиона железа(III) с горячим раствором соответствующего полианиона. Получена серия соединений с анионами $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$, где X = B, P, As, Si, Ge, при этом выход продукта варьировался от 20 до 80% в зависимости от X и катионной части [21]. Комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_{4.3}\text{K}_{0.7}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ получен с умеренным выходом (50%) путем последовательного добавления водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 и Bu_4NBr к раствору $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ при 95°C . На первой стадии образуется комплекс $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, в котором далее происходит замещение аквалиганда на азидный (рис. 1). Интересно отметить, что для железосодержащих полиоксовольфраматов, производных структур типа Кеггина, известно лишь несколько примеров замещения воды в координационной сфере железа на азотсодержащие лиганды: $(\text{enH}_2)_5[\text{Fe}_4(\text{enH})_2(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [22] ($\text{en} = \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$), $(\text{H}_2\text{enMe})_5\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HenMe})_2[\text{B}-\alpha\text{-FeW}_9\text{O}_{34}]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{enMe} = \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$) и $(\text{H}_2\text{enMe})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{enMe})_2\text{H}_2\{\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HenMe})_2[\text{B}-\alpha-$

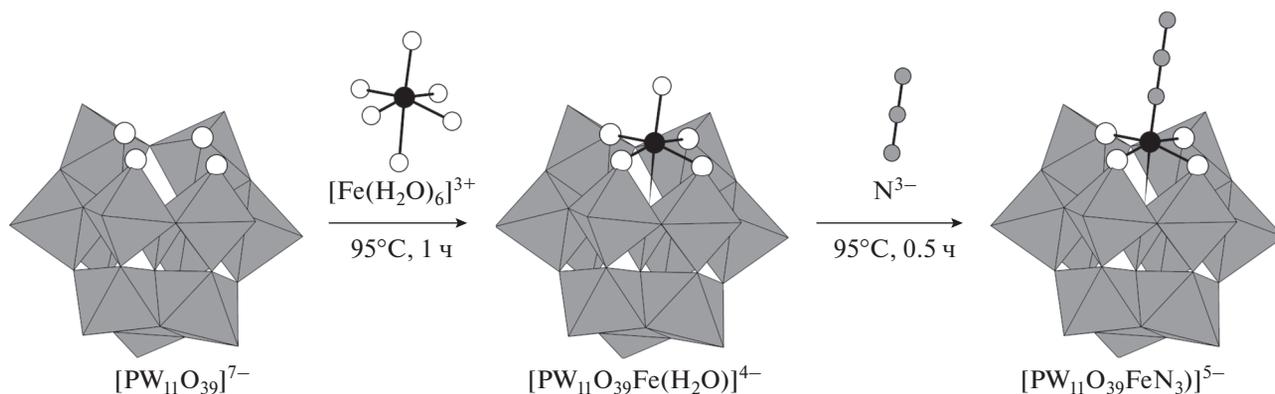


Рис. 1. Схема последовательного образования полианиона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{FeN}_3)]^{5-}$ из $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и N_3^- .

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{W}_9\text{O}_{34}\}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [23], $(\text{enH}_2)_8[\text{Fe}_4(\text{en})(\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})_2]$ и $[\text{Fe}_4(\text{en})_2(\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot \text{en} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [24]. Эти соединения получены при взаимодействии лакунарных гетерополивольфрамовых предшественников, солей железа(III) и соответствующих органических соединений.

Методом масс-спектрометрии для **1** подтверждено образование комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3]^{5-}$ как единственного продукта включения железо-азидного фрагмента в лакунарную структуру $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. В масс-спектре **1** наблюдается серия сигналов, соответствующих аддуктам $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3]^{5-}$ с H^+ и Bu_4N^+ с суммарным зарядом 3– и 2– (рис. 2). Данный метод весьма информативен для изучения полиоксометаллатов [25–28].

В ИК-спектре соединения **1** (рис. S1) наблюдаются все характеристичные полосы асимметричных колебаний, соответствующие замещенному ПОМ α -кеггиновского типа $\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}\}$: интенсивная полоса колебаний связи $\text{W}=\text{O}$ (960 см^{-1}), полосы, связанные с колебаниями $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ между соседними $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ -фрагментами (883 см^{-1}) и во фрагментах $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ (810 см^{-1}), а также полоса, отвечающая колебаниям $\text{W}-\text{O}-\text{Fe}$ (667 см^{-1}) [21, 29–33]. Наиболее чувствительны к природе заместителя асимметричные колебания связей $\text{P}-\text{O}$ центрального тетраэдра фосфовольфрамата, расщепленные, как правило, на две полосы [21]. Для **1** наблюдается незначительное расщепление (около 12 см^{-1}), из-за чего менее интенсивный сигнал проявляется в виде плеча полосы при 1067 см^{-1} . Также в спектре присутствует интенсивная полоса колебаний N_3^- при 2064 см^{-1} , что характерно для азидных комплексов железа(III) со спином $5/2$ [34]. Широкая полоса при 1633 см^{-1} подтверждает наличие кристаллизационных молекул воды, а широкая полоса при 3435 см^{-1} и две группы сигналов ($2961-$

2874 и $1484-1282\text{ см}^{-1}$) соответствуют катионам тетрабутиламмония. ИК-спектр промежуточного продукта $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ практически идентичен спектру **1**, за исключением полосы азидных колебаний при 2064 см^{-1} (рис. S1). Для обоих комплексов также были записаны спектры поглощения в растворе ацетонитрила. В спектре **1** наблюдается полоса переноса заряда (400 нм), относящаяся к $\{\text{FeN}_3\}$ -фрагменту (рис. S2).

Для установления устойчивости комплекса **1** в растворе ацетонитрила были записаны циклические вольтамперограммы для раствора комплекса в начальный момент времени и спустя 3 сут (рис. 3). Общий вид и положение основных пиков практически не меняются с течением времени, что свидетельствует об устойчивости комплекса в

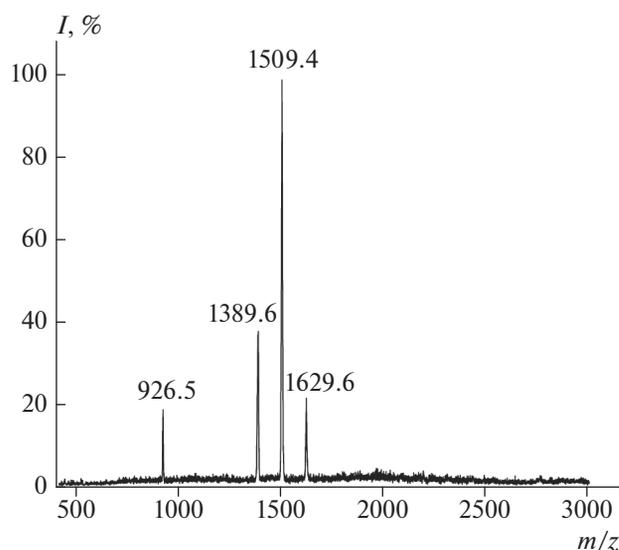


Рис. 2. Масс-спектр соединения **1**. Приведенный спектр содержит ионы с зарядами 3– и 2– — производные полианиона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{FeN}_3)]^{5-}$.

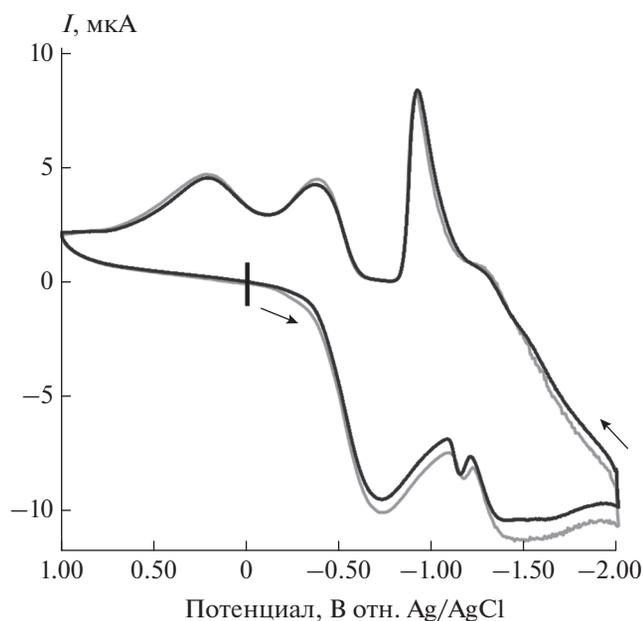


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма комплекса **1** в CH_3CN в области от 1.0 до -2.0 В. Серая линия – свежеприготовленный раствор, черная кривая – тот же раствор спустя 3 сут. Скорость развертки потенциала – 100 мВ/с. Вертикальной линией показана начальная точка сканирования потенциала ($E = 0$ В), стрелкой – направление сканирования.

растворе. На вольтамперной кривой можно выделить катодный пик при -0.678 В и соответствующий ему анодный пик при -0.417 В. Этот квази-обратимый электрохимический переход, вероятно, относится к восстановлению Fe(III)/Fe(II) , и его потенциал остается неизменным во времени.

Соединение **1** было исследовано методом термического анализа. Проведенные эксперименты показали, что первая стадия термоллиза в диапазоне до 350°C (рис. 4а) сопровождается одновременной потерей кристаллизационной воды, разрушением азидов N_3^- и частично Bu_4N^+ . Дальнейший термоллиз приводит к полной потере оставшейся части Bu_4N^+ . Суммарная потеря массы после двух стадий термоллиза составляет 28.2% , что хорошо согласуется с теоретической (28.5%). Результаты термического анализа в изотермическом режиме позволили оценить количество кристаллизационной воды (рис. 4б), которое составило 2.5 молекулы (1.2%) на формульную единицу полиоксометаллата. Интересно отметить, что потеря примерно половины молекул воды происходит при достаточно низких температурах. Это говорит о том, что соединение **1** при хранении может постепенно терять часть кристаллизационной воды и иметь переменный состав с количеством воды от 0 до 2.5 . Для более детального исследования образец соединения **1** был подвергнут термоллизу при 80°C в течение 2 ч и оставлен на воздухе на 2 нед. Повторный термоллиз показал, что **1** заново набирает 2.5 молекулы воды (потеря 1.2% массы). Таким образом, **1** может обратимо терять и принимать молекулы координационной воды.

Комплекс **1** кристаллизуется в кубической сингонии ($\bar{4}3m$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 17.8211(5)$ Å. Эти параметры практически аналогичны известным для ряда тетрабутиламмонийных солей анионов типа Кеггина, например, $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{H}[\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ [35] и $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ [36]. Расшифровка и уточнение структуры показывают полное позиционное разупорядочение атома

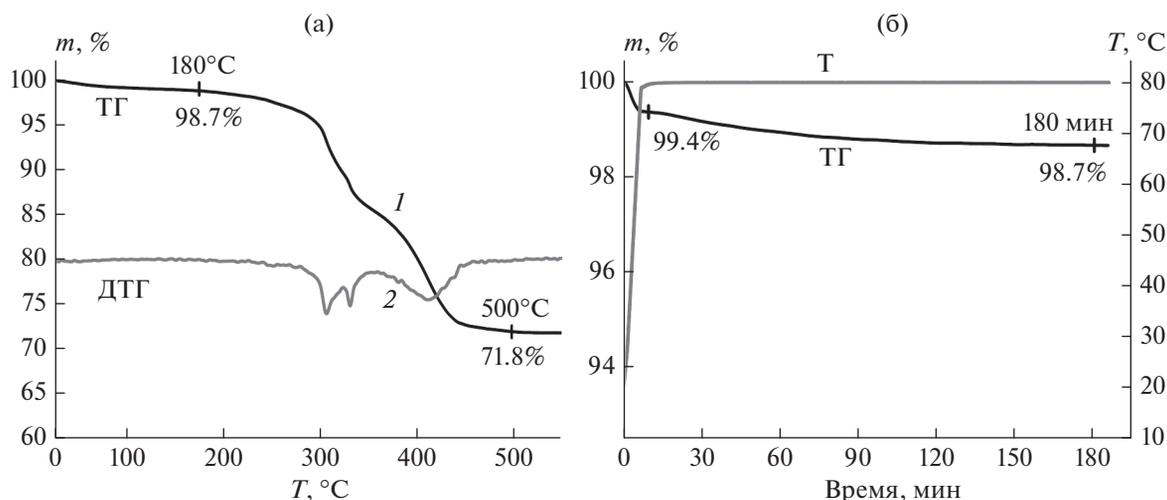


Рис. 4. Кривые термического анализа **1**: а – в атмосфере гелия (1 – ТГ, 2 – ДТГ, скорость нагрева 10 град/мин); б – в изотермическом режиме ($T = 80^\circ\text{C}$, 180 мин).

железа по 12 позициям и полное размывание электронной плотности азидного лиганда. Это делает невозможным детальное уточнение структуры, хотя и подтверждает сохранение структуры Кеггина при включении фрагмента $\{\text{FeN}_3\}^{2+}$ в анион $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. Такое разупорядочение является общей проблемой для структур этого типа [37].

Сухой кристаллический образец комплекса **1** был также проанализирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на соответствие фазового состава с данными РСА. Полученные данные свидетельствуют об очень сильном снижении доли кубической фазы, обнаруженной при исследовании образца методом РСА, и появлении новых фаз. При этом стоит отметить отсутствие аморфных фаз в образце. На основании имеющихся литературных данных о полиморфных модификациях тетрабутиламмонийных солей анионов Кеггина можно довольно хорошо описать полученные данные методом РФА. Лучшая сходимость наблюдается для $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ [36], $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$ [35] и $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\beta\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ [38] (рис. S3). Принимая во внимание получение структурных данных при 150 К, а проведение РФА эксперимента при комнатной температуре, небольшими отклонениями в положениях пиков дифракционной картины можно пренебречь. Стоит отметить присутствие еще одной неизвестной фазы, характеризующейся первым рефлексом при 7° . Скорее всего, это неизвестный полиморф, поскольку другие физико-химические методы не дают информации о присутствии примесей в таких заметных количествах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8. Авторы благодарят к. х. н. А. В. Анюшина за помощь в проведении экспериментов, К. Винсента (ЦКП Университета Хайме I) за получение масс-спектрометрических данных, д. х. н. А. Л. Гушина за проведение электрохимического исследования, а также ЦКП ИНХ СО РАН – за проведение РСА и ДТА.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. ИК-спектры соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_{4.3}\text{K}_{0.7}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Рис. S2. Спектры поглощения соединений $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_{4.3}\text{K}_{0.7}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Рис. S3. Сравнение данных РФА для комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_{4.3}\text{K}_{0.7}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{FeN}_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и смоделирован-

ных по данным РСА дифрактограмм для литературных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fehlhammer W.P., Beck W.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015. V. 641. № 10. P. 1599. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500165>
2. *Kemmerich T., Nelson J.H., Takach N.E. et al.* // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 3. P. 1226. <https://doi.org/10.1021/ic00133a069>
3. *Farrer N.J., Sharma G., Sayers R. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 10553. <https://doi.org/10.1039/C7DT04183G>
4. *Chang C.-W., Lee G.-H.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 494 P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.031>
5. *Chen Y.-X., Yang H.-H., Lin Y.-L. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 12996. <https://doi.org/10.1039/C9DT02659B>
6. *Sánchez-Sordo I., Díez J., Lastra E. et al.* // *Organomet.* 2019. V. 38. № 5. P. 1168. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00031>
7. *Kröhnke F., Sander B.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964. V. 334. № 1–2. P. 66. <https://doi.org/10.1002/zaac.19643340110>
8. *Tyler D.R., Crossland J.E.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 17–18. P. 1883. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.01.005>
9. *Nakamoto K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 226. № 1–2. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00425-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00425-8)
10. *Berry J.F., Bill E., Bothe E. et al.* // *Science.* 2006. V. 312. № 5782. P. 1937. <https://doi.org/10.1126/science.1128506>
11. *Chang H.-C., Lin Y.-H., Werl C. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 58. № 49. P. 17589. <https://doi.org/10.1002/anie.201908689>
12. *Wang H.-X., Wu L., Zheng B. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 9. P. 4796. <https://doi.org/10.1002/anie.202014191>
13. *Sokolov M.N., Adonin S.A., Mainichev D.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 16. P. 9675. <https://doi.org/10.1021/ic401492q>
14. *Wei X., Dickman M.H., Pope M.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 39. P. 10254. <https://doi.org/10.1021/ja980993p>
15. *Mukhacheva A.A., Gushchin A.L., Yanshole V.V. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 8. P. 25081859. <https://doi.org/10.3390/molecules25081859>
16. *Contant R.* // *Can. J. Chem.* 1987. V. 65. № 3. P. 568. <https://doi.org/10.1139/v87-100>
17. *Sheldrick G.M.*, SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>

20. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
21. Zonnevijlle F., Tourne G.F., Tourne C.M. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 7. P. 2751.
<https://doi.org/10.1021/ic00137a042>
22. Dolbecq A., Compain J.-D., Mialane P. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 8. P. 3371.
<https://doi.org/10.1021/ic7024186>
23. Wang Z.-S., Zhang Z.-M., Han X.-B. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2012. V. 20. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.03.007>
24. Tian S., Li Y., Zhao J. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2013. V. 33. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.04.004>
25. Long D.L., Streb C., Song Y.F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 6. P. 1830.
<https://doi.org/10.1021/ja075940z>
26. Yan J., Long D.-L., Wilson E.F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 24. P. 4376.
<https://doi.org/10.1002/anie.200806343>
27. Miras H.N., Wilson E.F., Cronin L. // *Chem. Commun.* 2009. № 11. P. 1297.
<https://doi.org/10.1039/B819534J>
28. Hülsey M.J., Sun G., Sautet P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 9. P. 4764.
<https://doi.org/10.1002/anie.202011632>
29. Максимов Г.М., Кустова Г.Н., Матвеев К.И. и др. // *Коорд. химия.* 1989. Т. 15. № 6. С. 788.
30. Kuznetsova L., Detusheva L.G., Fedotov M.A. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 111. № 1–2. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00207-5](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00207-5)
31. Pichon C., Dolbecq A., Mialane P. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2008. V. 14. № 10. P. 3189.
<https://doi.org/10.1002/chem.200700896>
32. Gamelas J.A.F., Soares M.R., Ferreira A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 342. P. 16.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01151-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01151-9)
33. Gamelas J.A., Couto A.S.F., Trovão M.C.N. et al. // *Thermochim. Acta.* 1999. V. 326. № 1–2. P. 165.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00597-8)
34. Neya S., Takahashi A., Ode H. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 2007. № 20. P. 3188.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200601183>
35. Huang W., Todaro L., Yap G.P.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 37. P. 11564.
<https://doi.org/10.1021/ja0475499>
36. Klonowski P., Goloboy J.C., Uribe-Romo F.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 24. P. 13239.
<https://doi.org/10.1021/ic502617k>
37. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохим.*, М.: ВИНТИ, 1985. С. 3.
38. Ueda T., Kodani K., Ota H. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 7. P. 3990.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03046>