

Авторы сердечно поздравляют академика М.П. Егорова с 70-летним юбилеем!

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛООСТАВАМИ $\{Co_2Ln\}$ И $\{Co_2Li_2\}$

© 2023 г. И. К. Рубцова¹, С. А. Николаевский¹*, И. Л. Еременко¹, М. А. Кискин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

В обзоре систематизированы результаты исследований гетерометаллических трехъядерных $\{Co_2^II Ln\}$ и тетраядерных $\{Co_2^II Li_2\}$ карбоксилатных координационных соединений. Обсуждены методы их синтеза, также рассмотрены их строение и магнитные свойства.

Ключевые слова: карбоксилатные лиганды, гетерометаллические комплексы, кобальт(II), синтез координационных соединений, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0132344X23600297, **EDN:** FUDXFP

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные лиганды в сочетании с ионами переходных металлов являются удобным “строительным” материалом для направленной сборки моно- и полиядерных комплексов. Дизайн таких соединений осуществляется посредством изменений условий синтеза, вариацией природы растворителя, заместителя при карбоксилатной группе и др. Расширение границ возможностей этой системы посредством донорных лигандов позволяет настраивать их электронные характеристики, оптические и магнитные свойства, каталитическую активность и многое другое. Развитие химии гетерометаллических соединений способствовало получению новых уникальных соединений, сочетающих в одной молекуле ионы металлов различной природы, синергия которых придает новые функциональные свойства [1–4].

Отдельное направление по синтезу $3d-4f$ -комплексов [5–10], в которых сочетаются ионы совершенно разных радиусов и степеней экранирования частично заполненных внешних d/f -уровней, дает богатую структурную химию новых соединений с ценными физико-химическими свойствами [11, 12]. В частности, комплексы на основе катионов $Co(II)$ и $Ln(III)$ перспективны в качестве молекулярных магнитов [13], материалов с ярко выраженным магнитокалорическим эффектом [14–16], материалов для спинтроники [17], предшественников катализаторов [18], высокоточных сенсоров

на присутствие паров ароматических углеводородов [19], люминесцентных термометров [20], магнитно-люминесцентных материалов [21, 22], а также эффективных агентов для фототераностики [23].

Другими перспективными объектами химии гетерометаллических комплексов являются соединения, содержащие ионы d - и s -металлов. В случае катионов лития наблюдается реализация его структурообразующей роли в молекулярных комплексах, дополненная другими важными функциями. Например, в $Co-Li$ -комплексах катионы лития способны стабилизировать нетипичные степени окисления ионов кобальта [24, 25], а также модулировать их окислительно-восстановительный потенциал [26, 27]. Другой важной особенностью, подогревающей интерес к исследованию $Co-Li$ -гетерометаллических комплексов, является возможность использования таких соединений в качестве прекурсоров редокс-активных материалов (в частности, $LiCoO_2$) для аккумуляторов [28–30] и каталитически активных наночастиц [31]. Следует отметить, что помимо значимых практически полезных свойств гетерометаллические соединения кобальта и лития являются важными интермедиатами многих реакций синтеза элементоорганических соединений [32, 33].

Карбоксилатные гетерометаллические комплексы $\{Co^II Ln^{III}\}$ и $\{Co^II Li\}$ формируют множе-

ство структурных типов. В настоящем обзоре мы сконцентрировались на рассмотрении относительно стабильных трехъядерных $\{Co_2Ln\}$ (A) и тетраядерных $\{Co_2Li_2\}$ (B) гетерометаллических комплексов преимущественно с анионами монокарбоновых кислот (схема 1), которые могут быть использованы в качестве платформы для модификации свойств в результате замещения карбоксилатных и терминальных лигандов и построения новых олигодерных и полимерных структур, подобно известным строительным блокам $M_2(\mu-O_2CR)_4$ ($M = Cu, Zn$), $M_3O(\mu-O_2CR)_4$ ($M_3 = Fe_3, Fe_2Co, Fe_2Ni, Fe_2Zn$), $Zn_4O(\mu-O_2CR)_6$ и др. [34–37]. Основное внимание в обзоре уделено рассмотрению особенностей синтеза данных соединений и наличию у них свойств мономолекулярных магнитов.

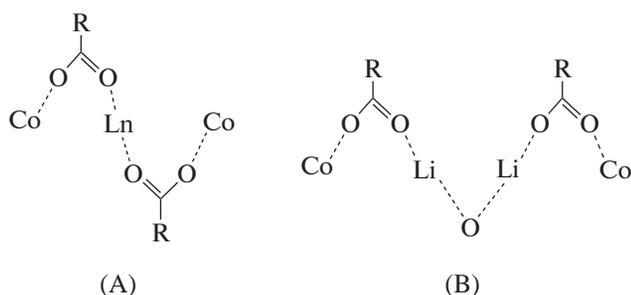


Схема 1.

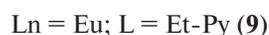
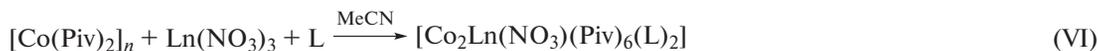
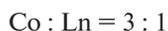
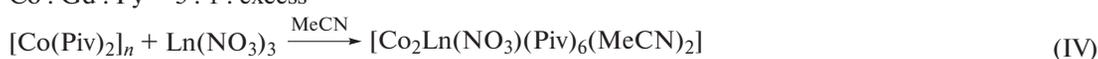
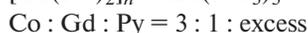
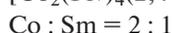
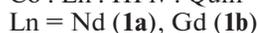
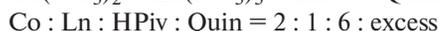
КАРБОКСИЛАТНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ $\{Co_2Ln\}$

В зависимости от природы дополнительного лиганда известные к данному моменту карбоксилатные гетерометаллические комплексы с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ можно разделить на следующие группы:

- 1) комплексы с монодентатными N-донорными лигандами;
- 2) комплексы с бидентатными N-донорными лигандами;
- 3) комплексы с C-, O-, P-донорными лигандами;
- 4) комплексы с полидентатными лигандами.

Монодентатные N-донорные лиганды. Анализ литературных данных показывает, что среди комплексов с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ наиболее распространены соединения, содержащие монодентатные N-донорные лиганды, такие как ацетонитрил, пиридин (Py), 2-фенилпиридин (2Ph-Py), 2-этинилпиридин (Et-Py), хинолин (Quin) и 2,4-лутидин (2,4-Lut).

В литературе описано шесть способов получения комплексов с монодентатными N-донорными лигандами, представленных на схеме 2.



Piv = анион пивалиновой кислоты.

Схема 2.

В [38, 39] получение гетерометаллических пивалатных комплексов осуществлялось путем взаимодействия нитрата кобальта, нитрата лантаноида,

пивалиновой кислоты и хинолина в этаноле. Для образования трехъядерных комплексов необходимо стехиометрическое соотношение $Co : Ln : HPiv =$

= 2 : 1 : 6 (способ I, схема 2). В соответствии с данной методикой были получены комплексы с неодимом и гадолинием. Отметим, что проводившаяся в таком же соотношении реакция с участием нитрата эрбия привела к образованию принципиально другого продукта, был получен тетраядерный комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Er}_2(\text{NO}_3)_2(\text{Piv})_8(\text{Quin})_2]$.

В [40] было получено гетерометаллическое соединение с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Sm}\}$ в результате взаимодействия комплекса $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$ и пивалата самария в соотношении 2 : 1 (способ II, схема 2). Комплекс $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$ получен по аналогии с соединением $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2\text{-NH}_2\text{-5-Me-Py})_2]$, синтез которого описан в [41].

Взаимодействием пивалата кобальта, нитрата гадолиния и избытка пиридина в ацетонитриле получен комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (3) (способ III, схема 2) [42]. Было показано, что нагревание данного комплекса с терефталевой кислотой в N,N-диметилацетамиде (DMA) при 110°C приводит к образованию координационного полимера $[\{\text{CoGd}(\text{DMA})_2\}_2(\text{Bdc})_5] \cdot 4\text{DMA}$ с 3D-каркасом, имеющим два типа каналов, заполненных скоординированными гостевыми молекулами DMA.

В [43] получена серия гетерометаллических соединений с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ в результате взаимодействия пивалата кобальта с нитратами лантаноидов в ацетонитриле в отношении 3 : 1 (способ IV, схема 2).

Также было показано, что взаимодействие комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ (4a) (рис. 1) со стехиометрическим количеством пиридина в ацетонитриле приводит к образованию комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (5) (способ V, схема 2) [43]. Учитывая, что в данной реакции нет избытка пиридина, возможность такого замещения лиганда может быть объяснена более высокой донорной способностью пиридина по сравнению с MeCN. Получение (5) также возможно взаимодействием $[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(\text{Py})_2]$, который образуется *in situ* в реакции пивалата кобальта с пиридином в ацетонитриле, с $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при соотношении Co : Dy = 3 : 1. Порядок смешивания реагентов и/или выделения промежуточных продуктов не влияет на состав конечного продукта.

В [44] в соответствии со способом VI (схема 2) получены новые комплексы состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ (Ln = Gd, L = 2,4-Lut (6), 2Ph-Py (7), Et-Py (8); Ln = Eu, L = Et-Py (9)). Ключевой особенностью методики VI является то, что она позволяет проводить реакции в среде ацетонитрила, используя пивалаты металлов без значительного избытка N-донорных лигандов. Два последних фактора обеспечивают четкую стехиометрию реакции. Среда ацетонитрила предпочтительнее этанола, так как ранее [43] было обнаружено, что

конечные трехядерные соединения $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ являются продуктами термодинамически контролируемой самосборки, и комплекс $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ может рассматриваться как ключевой промежуточный продукт, приводящий к образованию целевого соединения, содержащего концевые N-донорные лиганды L.

Информация о реагентах и продуктах в синтезе гетерометаллических комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и монодентатными N-донорными лигандами приведена в табл. 1.

Молекулярная структура соединений (1–9) построена из трехядерного металлоостова с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом посредством трех карбоксилатных мостиков. Атомы лантаноидов во всех случаях находятся в восьмикоординационном окружении, которое выстраивается из шести атомов кислорода монодентатных пивалат-анионов и двух атомов кислорода хелатирующего нитрат-аниона. Только в случае комплекса $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$ (2) в структуру входят семь пивалат-анионов, поскольку синтез этого соединения проводился в отсутствие нитрат-анионов. Атомы кобальта во всех случаях имеют координационное число 4 за счет трех атомов кислорода от пивалат-анионов и атома азота координированной молекулы лиганда.

Комплекс (2) (рис. 2) был структурно охарактеризован при 293 и 160 К. При 160 К происходит изменение пространственной группы с $C2/c$ на $P2_1/c$, расстояния Co...Sm и длины связей между ионами металлов и атомами азота и кислорода становятся короче, все *трет*-бутильные группы упорядочены. В соответствии с полученными данными PCA, а также в результате измерения теплоемкости комплекса (2), было установлено, что он претерпевает фазовый переход в интервале температур 210–260 К.

Также для комплекса (2) был определен набор термодинамических функций, таких как теплоемкость (C_p), энтальпия ($H_T^0 - H_{180}^0$), энтропия (S_T), и параметры твердофазного термолита, в результате которого образуется кобальтат самария SmCoO_3 .

Комплексы с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ представляют интерес с точки зрения их магнитных свойств. Анизотропные ионы, такие как кобальт(II), способны демонстрировать медленную релаксацию намагниченности, которая является свойством, характерным для мономолекулярного магнита (SMM). В связи с этим во многих работах изучалось магнитное поведение полученных соединений (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для соединений, содержащих гадолиний, характерны ферромагнитные

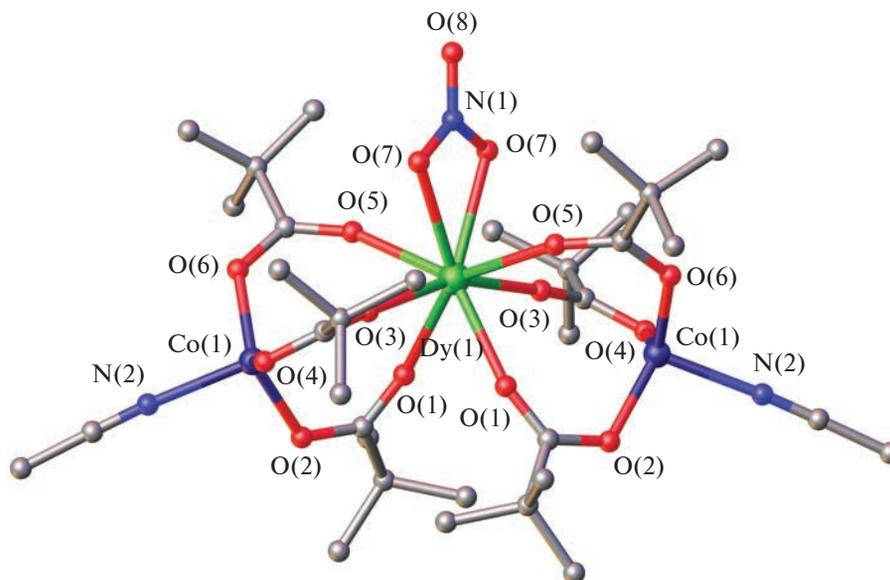


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ (4a) (здесь и далее на рисунках атомы водорода не показаны для ясности).

обменные взаимодействия. Ни для одного из этих комплексов не наблюдаются свойства SMM. В случае соединения **9** наблюдалась медленная релаксация намагниченности. Зависимость $\tau(1/T)$ комплекса $[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$ (**9**) во всем диапазоне температур хорошо описывается механизмом релаксации Орбаха. В результате проведенного анализа экспериментальных данных были получены следующие значения операционных параметров – барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 4$ К и времени релаксации $\tau_0 = 4.7 \times 10^{-6}$ с. Таким образом, данное соединение является молекулярным магнитом (SMM).

Бидентатные N-донорные лиганды. Помимо монодентатных N-донорных лигандов для получения трехъядерных комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ используются также бидентатные лиганды, такие как 2,2'-бипиридин (Bpy) и 1,10-фенантролин (Phen).

В [45–47] в результате двухстадийных синтезов получены трехъядерные гетерометаллические комплексы с анионами метакриловой кислоты и Bpy в качестве дополнительного N-донорного лиганда – $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$ (схема 3).

Таблица 1. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с монодентатными N-донорными лигандами

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
1a–b [38, 39]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Ln = Nd, Gd	HPiv	Quin	$[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Quin})_2]$
2 [40]	$[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$	$[\text{Sm}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_6] \cdot \text{HPiv}$			$[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$
3 [42]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
4a–c [43]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ln = Dy, La, Gd		MeCN	$[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$
5 [43]		$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$		Py	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
5 [43]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Py	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
6 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2,4-Lut	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
7 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		2Ph-Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(2\text{Ph-Py})_2]$
8 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Et-Py	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$
9 [44]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Et-Py	$[\text{Co}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$

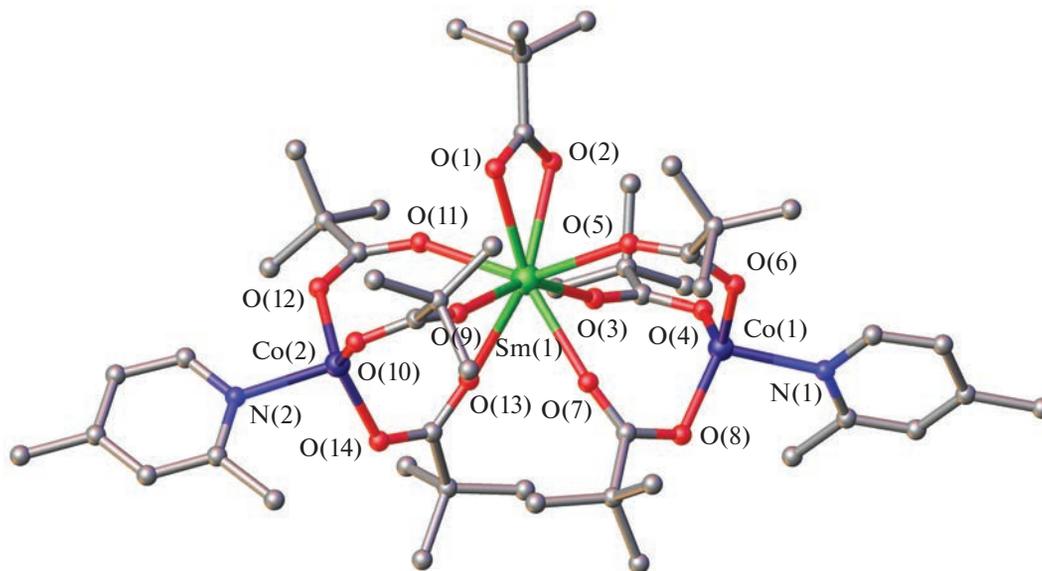


Рис. 2. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{Piv})_7(2,4\text{-Lut})_2]$ (2).

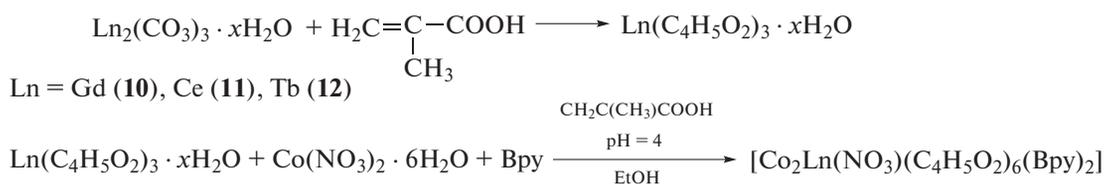


Схема 3.

На первой стадии синтеза, в соответствии с методикой [48], осуществлялось взаимодействие карбоната лантаноида и метакриловой кислоты. На второй стадии полученный метакрилат лантаноида и нитрат кобальта растворяли в воде и до-

бавляли метакриловую кислоту до $\text{pH} = 4$. Затем добавляли раствор Вру в этаноле.

В [49] получены трехъядерные комплексы на основе анионов бензойной и 3-нитробензойной кислот с Phen (схема 4).

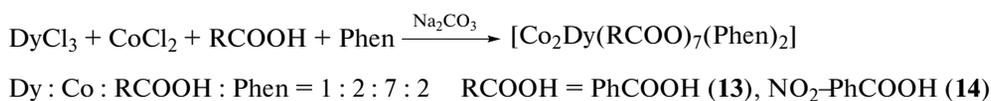


Схема 4.

В процессе синтеза комплексов $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{RCOO})_7(\text{Phen})_2]$ смешивали водные растворы DyCl_3 , CoCl_2 , бензойной или 3-нитробензойной кислот, 1,10-фенантролина и Na_2CO_3 . Полученный раствор в запаянном реакторе нагревали до 210°C в течение 5 сут, после чего охлаждали до комнатной температуры ($3^\circ\text{C}/\text{ч}$). Отмечается, что для синтеза данных соединений имеют значение следующие факторы:

– температура реакции (наименьшая допустимая температура составляет 180°C , чистую фазу возможно получить только при 210°C);

– необходимо присутствие слабого основания, такого как Na_2CO_3 или K_2CO_3 (чистая фаза образуется только в присутствии Na_2CO_3);

– стехиометрия, для получения трехъядерных комплексов необходимо соотношение хлорида диспрозия и хлорида кобальта 1 : 2 и присутствие семи эквивалентов кислоты.

Информация о реагентах и продуктах в синтезе гетерометаллических комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и бидентантными N-донорными лигандами суммирована в табл. 3.

Молекулярная структура соединений (10–14) построена на основе трехъядерного металлоосто-

Таблица 2. Магнитные свойства комплексов (1–9)

Соединение	Комплекс	Обменные взаимодействия (Co–Ln)	Наличие свойств SMM
1a [38]	[Co ₂ Nd(NO ₃)(Piv) ₆ (Quin) ₂]	Антиферромагнитные	Не исследовалось
1b [39]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Quin) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
2 [40]	[Co ₂ Sm(Piv) ₇ (2,4-Lut) ₂]	Антиферромагнитные	Не исследовалось
3 [42]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
4a [43]	[Co ₂ Dy(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
4b [43]	[Co ₂ La(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Отсутствуют	Не исследовалось
4c [43]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (MeCN) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
5 [43]	[Co ₂ Dy(NO ₃)(Piv) ₆ (Py) ₂]	Ферромагнитные	Не исследовалось
6 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (2,4-Lut) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
7 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (2Ph-Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
8 [44]	[Co ₂ Gd(NO ₃)(Piv) ₆ (Et-Py) ₂]	Ферромагнитные	Не является SMM
9 [44]	[Co ₂ Eu(NO ₃)(Piv) ₆ (Et-Py) ₂]	Отсутствуют	SMM

ва с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом посредством трех карбоксилатных мостиков. Атомы кобальта характеризуются координационным числом 5 за счет трех атомов кислорода карбоксилатных групп и двух атомов азота от хелатирующей молекулы лиганда. Атомы лантаноидов находятся в октакоординационном окружении LnO₈, для (10–12) оно выстраивается из шести атомов кислорода монодентатных метакрилат-анионов и двух атомов кислорода хелатирующего нитрат-аниона, для (13–14) – координацией семи анионов карбоновой кислоты: шести монодентатных и одного хелатного.

Изучение магнитных свойств Co₂La-комплекса (4b) показало, что парамагнитные ионы кобальта(II) в молекуле не взаимодействуют друг с другом и магнитное поведение образца определяется орбитальным моментом ионов кобальта в тетраэдрическом окружении [43]. Положительное значение параметра D_{Co} указывает на планарную анизотропию иона, аналогичное электронное строение наблюдается для ионов кобальта(II) в других комплексах с подобной геометрией [43, 50]. Замена диамагнитно-

го лантана на изотропный парамагнитный гадолиний(III) привела к реализации ферромагнитных обменных взаимодействий между гетерометаллами, но значение параметра J_{Co–Gd} не превышает 1 см⁻¹, что согласуется с реализацией магнитного обмена через мостиковые карбоксилатные лиганды [43, 44]. Комплексы с анизотропными невзаимодействующими ионами кобальта(II), дополненные ферромагнитно-связанным центральным анизотропным диспрозием(III), могут проявлять медленную релаксацию намагниченности, индуцированную магнитным полем, что говорит о наличии у них свойств мономолекулярных магнитов.

С-, О-, Р-донорные лиганды. Кроме комплексов с N-донорными лигандами в литературе также встречаются трехъядерные комплексы с металлоостовом {Co₂Ln}, содержащие О-донорные [51], С-донорные [52] или Р-донорные лиганды [53]. Во всех описанных случаях синтез целевых соединений осуществлялся путем замещения лигандов в ранее синтезированных комплексах состава [Co₂Ln(NO₃)(Piv)₆(L)₂]. Получение комплексов с О-, С-, Р-донорными лигандами представлено на схеме 5.

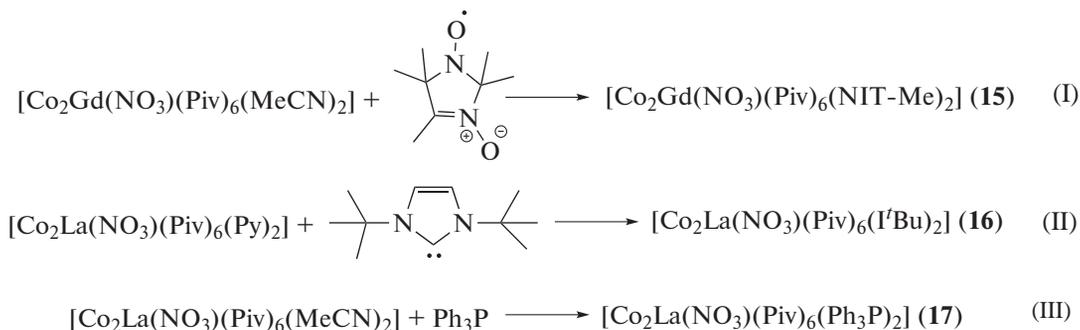


Схема 5.

В [51] осуществлено взаимодействие комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с нитронилнитроксидом (NIT-Me) в различных растворителях (Et_2O , PhMe, CH_2Cl_2) (синтез I, схема 5). Во всех случаях образовывался комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{NIT-Me})_2]$ (15) (рис. 3).

По данным магнитных измерений этого соединения в интервале температур 2–300 К, между неспаренными электронами координированных молекул NIT-Me и ионами кобальта наблюдаются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия, которые приводят практически к полному спариванию спинов координированных нитроксильных групп с одним из неспаренных электронов каждого иона Co(II) уже при 200 К.

В [52] разработан простой синтетический подход к получению $3d-4f$ -гетерометаллических карбоксилатных комплексов с N-гетероциклическими карбенами. Он основан на замещении лиганда в соединениях со стабильным полиядерным металлоостовом. В соответствии с данной методикой был получен комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{I}^t\text{Bu})_2]$ (16) путем замещения пиридина в ранее синтезированном комплексе $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ на 1,3-ди-*трет*-бутилимидазол-2-илиден (I^tBu) (синтез II, схема 5, рис. 4).

В [53] взаимодействием гетерометаллического комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с трифенилфосфином (синтез III, схема 5, рис. 5) было получено соединение $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (17). Попытка провести аналогичную реакцию за-

мещения пиридина в комплексе $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ на трифенилфосфин не привела к образованию целевого продукта. Это можно объяснить тем, что константы устойчивости комплексов с трифенилфосфином и пиридином явно выше по сравнению с аналогичной константой стабильности комплекса с ацетонитрилом.

Комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (17) интересен тем, что проявляет свойства SMM в ненулевом поле (1 кЭ) с небольшим значением барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 5$ К и временем релаксации $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-6}$ с.

Полидентатные лиганды. В литературе также имеется ряд работ, в которых получены трехъядерные комплексы с $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ -металлоостовом с полидентатными лигандами.

В [54] получена серия комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ с 2,6-*bis*(ацетобензоил)пиридином (H_2L^1). Было осуществлено взаимодействие хлорида лантаноида, H_2L^1 и ацетата кобальта в отношении 1 : 2 : 2, что приводило к образованию комплексов состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{OAc})_3]$ (Ln = Gd (18a), Ce (18b)). Также были проведены аналогичные реакции, где вместо ацетата кобальта использовали хлорид кобальта и добавляли три эквивалента бензойной кислоты. Все реакции проводились в присутствии триэтиламина. В результате были получены комплексы с 2,6-*bis*(ацетобензоил)пиридином состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^1)_2(\text{O}_2\text{CPh})_3]$ (Ln = Gd (19a), Ce (19b) (схема 6).

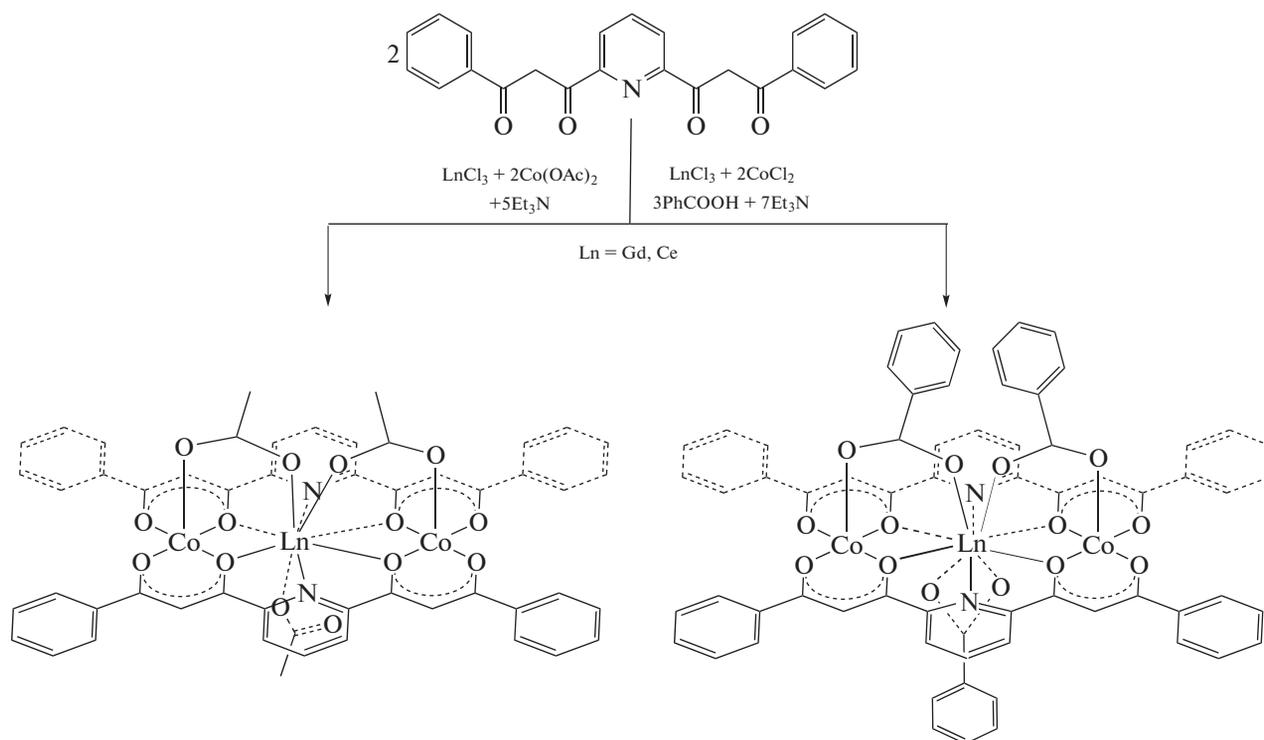


Схема 6.

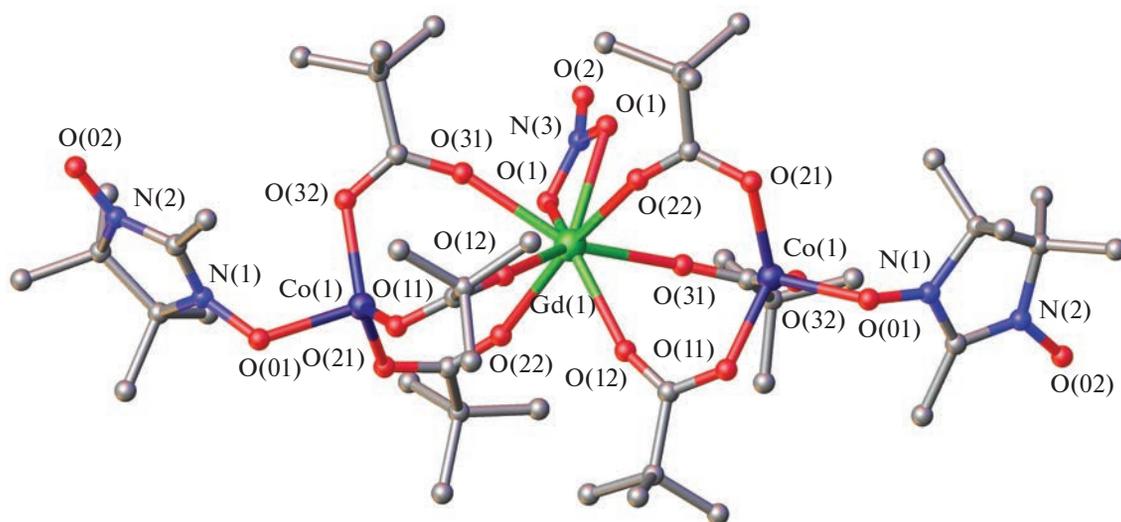


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{NIT-Me})_2]$ (15).

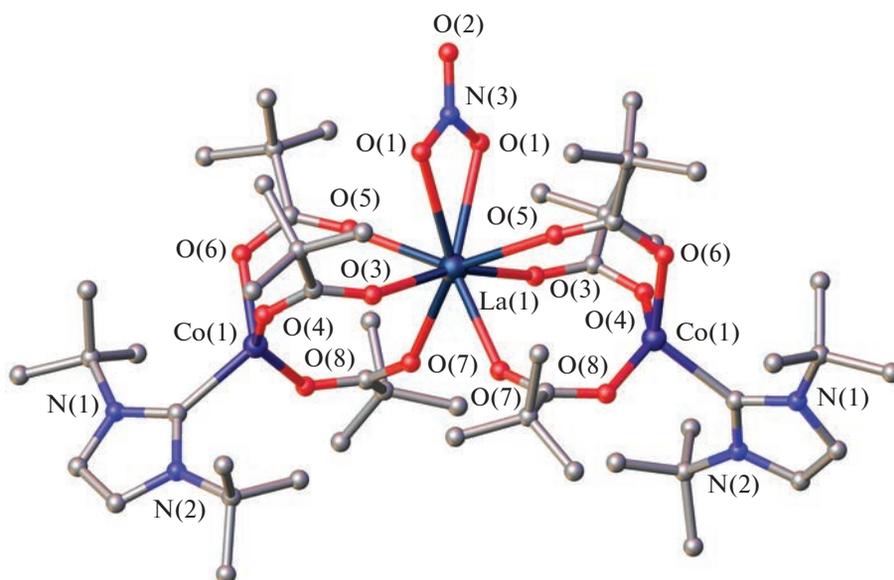


Рис. 4. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(1^t\text{Bu})_2]$ (16).

Таблица 3. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с бидентантными N-донорными лигандами

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
10 [45]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Gd}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
11 [46]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
12 [47]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Bpy	$[\text{Co}_2\text{Tb}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{Bpy})_2]$
13 [49]	CoCl_2	DyCl_3	PhCOOH	Phen	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{PhCOO})_7(\text{Phen})_2]$
14 [49]	CoCl_2	DyCl_3	$\text{NO}_2\text{-PhCOOH}$	Phen	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{NO}_2\text{-PhCOO})_7(\text{Phen})_2]$

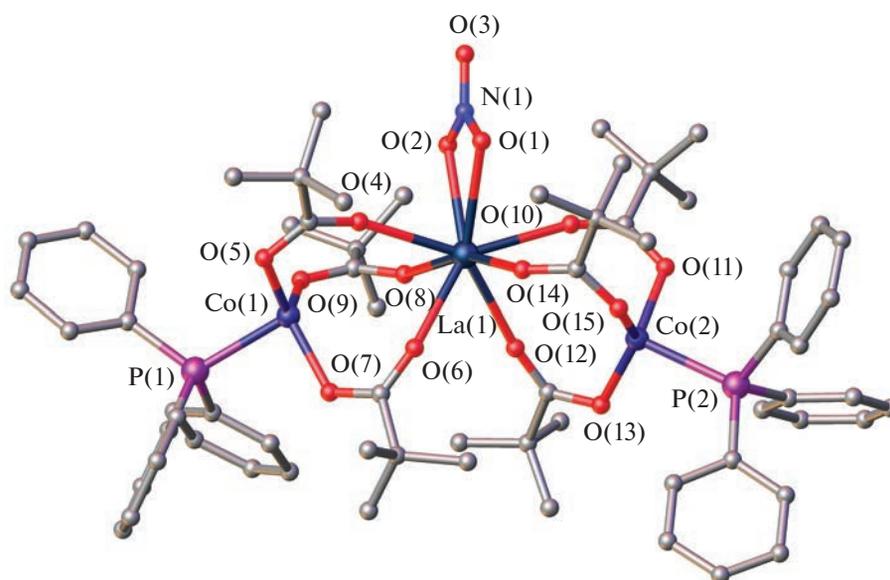


Рис. 5. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (17).

В [55] получена серия комплексов $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) с 2,6-дипиколиноил-*бис*-*N,N*-диэтилтиомочевинной (H_2L^2). Осуществлялось взаимодействие между H_2L^2 , ацетатом кобальта и хлоридом лантаноида в соотношении 2 : 2 : 1. Реакция проводилась в метаноле в

присутствии триэтиламина. В зависимости от лантаноида было получено два типа продуктов: $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2\text{Cl}]$ в случае $\text{Ln} = \text{Ce}$ (20a), Nd (20b), Sm (20c), Dy (20d), Er (20e), Yb (20f) и $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_3]$ в случае $\text{Ln} = \text{La}$ (21a), Gd (21b) (схема 7).

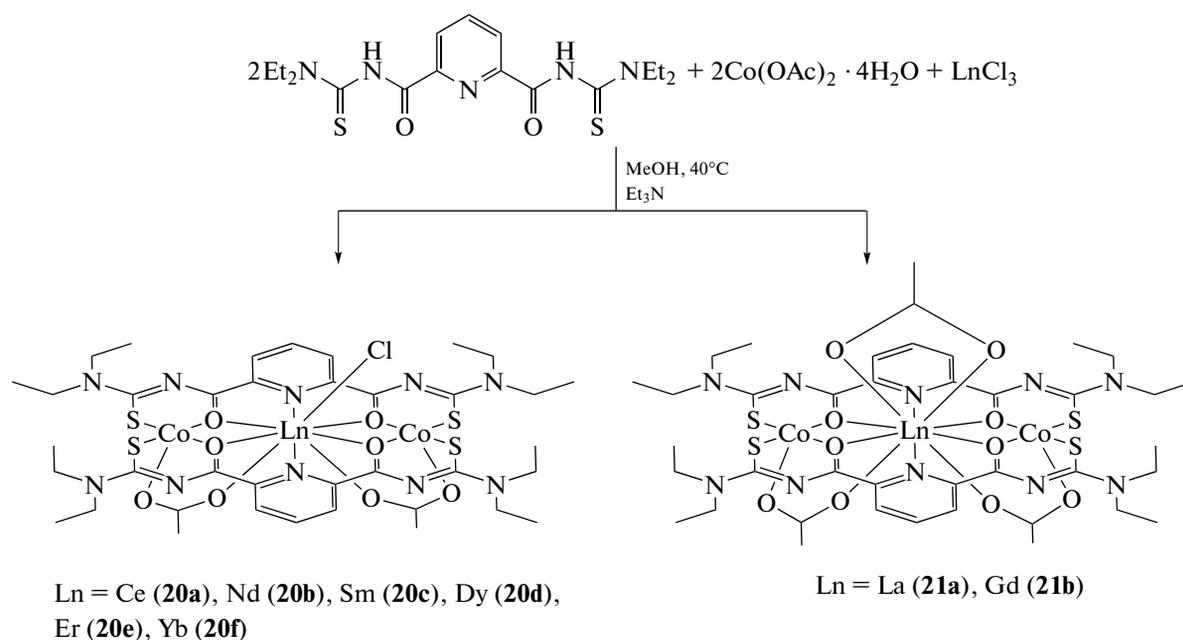


Схема 7.

Сводная информация о деталях синтезов, осуществленных в [54, 55] приведена в табл. 4.

Молекулярная структура соединений (18–21) построена на основе трехъядерного металлоосто-

ва с центральным атомом лантаноида и периферийными атомами кобальта, каждый из которых соединяется с центральным атомом через один карбоксилатный мостик и два атома кислорода от координированного лиганда L^1 или L^2 . Во всех случаях атомы кобальта характеризуются координационным числом 5, которое образовано одним атомом кислорода мостиковой карбоксилатной группы и четырьмя атомами кислорода от молекул лиганда L^1 (комплексы 18–19) или двумя атомами кислорода и двумя атомами серы от молекул лиганда L^2 (комплексы 20, 21). В комплексах (18 и 20) атомы лантаноидов имеют координационное число 9 за счет тридентатной координации двух молекул лиганда L^1 или L^2 и монодентатной координации трех ацетат-анионов в случае комплексов (18а–б), или монодентатной координации двух ацетат-анионов и атома хлора, в случае комплексов (20а–ф). В комплексах (19 и 21) атомы лантаноидов имеют координационное число 10 за счет тридентатной координации двух молекул лиганда L^1 или L^2 , одного хелатирующего и двух монодентатных бензоат-анионов (19а–б) или ацетат-анионов (21а–б).

Были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости серии комплексов (20, 21). Установлено, что между ионами металлов Co(II) и Ln(III) наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия в случае комплекса с Dy^{3+} и ферромагнитные обменные взаимодействия в случае комплексов с Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Er^{3+} .

В [56] взаимодействием 1,3,5-трис((4,7-бис(2-карбоксиэтил)-1,4,7-триазациклонон-1-ил)метил)бензола (H_6L , схема 8), $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Dy, Yb$) в соотношении 1 : 3 : 1 синтезированы шестиядерные комплексы состава $[Co_4Ln_2(LH_{2.5})_2(H_2O)_4] \cdot (ClO_4)_6 \cdot NO_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Dy, n = 12$ (22); $Ln = Yb, n = 9$ (23)). Полученные соединения изоструктурны и отличаются только количеством молекул воды, присутствующих в кристаллической решетке. Структура данных комплексов приведена на рис. 6.

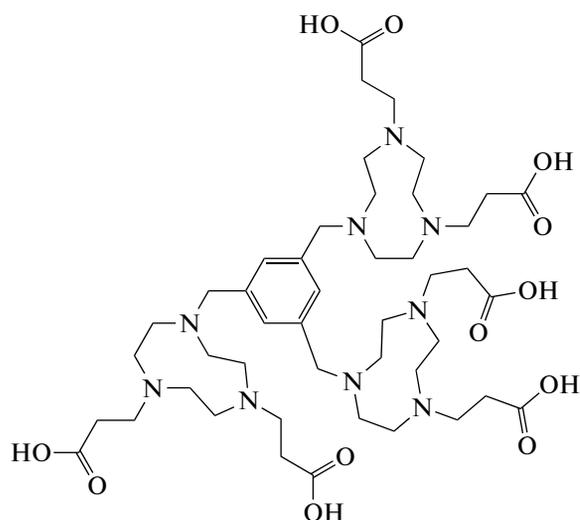


Схема 8.

В полученных комплексах два отдельных трехъядерных фрагмента с металлоостовом $\{Co_2Ln\}$ соединяются друг с другом с помощью двух трис-триазамакроциклических лигандов. Один трициклический лиганд может действовать как потенциальный трехъядерный каркас, однако, только два из трех его замещенных макроциклов координируются к атомам кобальта тремя атомами азота и двумя атомами кислорода. Каждый периферийный атом кобальта соединяется с центральным атомом лантаноида через карбоксилатный мостиковый фрагмент и атом кислорода карбоксилатной группы, координированного макроцикла лиганда.

Данные комплексы, представляющие собой гетерометаллические 3d–4f-клетки, могут использоваться в качестве флуоресцентных хемосенсоров для нитроароматических соединений благодаря их люминесцентным эмиссионным свойствам и каркасным конструкциям, устойчивым к воздействию нитроароматических соединений, в том числе кислотной природы.

В [57] замещением молекул ацетонитрила в раннее синтезированном комплексе $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ на гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин (TACH) получен комплекс состава $[Co_2Gd(NO_3)(Piv)_6(TACH)_2]$ (24) (схема 9).

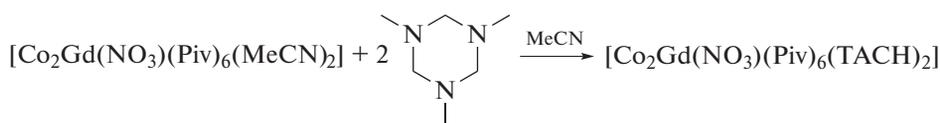


Схема 9.

В полученном комплексе центральный атом гадолиния соединяется с терминальными атома-

ми кобальта с помощью трех мостиковых пивалат-анионов. Атомы кобальта тридентатно коор-

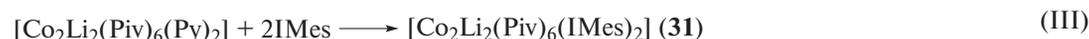
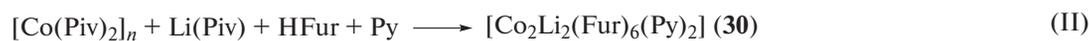
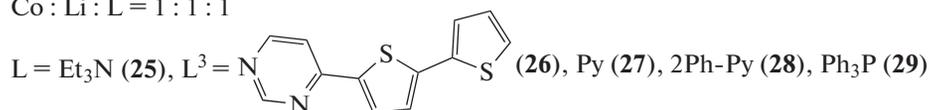
Таблица 4. Реагенты и продукты в синтезе комплексов с полидентатными лигандами ([54, 55])

Соединение	Источник Co	Источник Ln	Кислота	Лиганд	Продукт
18a–b [54]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ · xH ₂ O Ln = Gd, Ce	PhCOOH	H ₂ L ¹	[Co ₂ Ln(L ¹) ₂ (OAc) ₃]
19a–b [54]	CoCl ₂ · 6H ₂ O	LnCl ₃ · xH ₂ O Ln = Gd, Ce		H ₂ L ¹	[Co ₂ Ln(L ¹) ₂ (O ₂ CPh) ₃]
20a–f [55]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ Ln = Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Yb		H ₂ L ²	[Co ₂ Ln(L ²) ₂ (OAc) ₂ Cl]
21a–b [55]	Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	LnCl ₃ Ln = La и Gd		H ₂ L ²	[Co ₂ Ln(L ²) ₂ (OAc) ₃]

динируют молекулы ТАСН и имеют координационное число 6. Отмечается, что координация молекул ТАСН к ионам кобальта(II) приводит к значительному искажению координационного окружения и конформационным изменениям 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексана.

КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ {Co₂Li₂}

В литературе описано семь способов получения комплексов с металлоостовом {Co₂Li₂}, представленных на схеме 10.


Схема 10.

В [50, 58–61] получение целевых соединений осуществлялось путем взаимодействия пивалата кобальта, пивалата лития и соответствующего лиганда (триэтиламина, 4-[2,2']-бифиофен-5-ил-пиримидина (L³), пиридина, 2-фенилпиридина, трифенилфосфина) в отношении 1 : 1 : 1 (способ I, схема 10).

Помимо соединения [Co₂Li₂(Piv)₆(Ph₃P)₂] (29) (рис. 7) в [50] также были получены комплексы [Co₂Li₂(Fur)₆(Py)₂] (30) и [Co₂Li₂(Piv)₆(IMes)₂] (IMes = 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) (31) (рис. 8, 9). Получение комплекса на основе анионов 2-фуранкарбоновой кислоты

осуществлялось взаимодействием пивалата кобальта, пивалата лития, 2-фуранкарбоновой кислоты и пиридина в отношении 1 : 1 : 3 : 1 (способ II, схема 10). Пивалатный комплекс с IMes получен путем замещения пиридина в ранее синтезированном комплексе [Co₂Li₂(Piv)₆(Py)₂] (27) на молекулы IMes (способ III, схема 10).

В [62] было синтезировано два комплекса с металлоостовом {Co₂Li₂}. Взаимодействие ранее синтезированного соединения [Co₂(Piv)₄(2,4-Lut)₂] и двух эквивалентов пивалата лития приводило к образованию комплекса [Co₂Li₂(Piv)₆(2,4-Lut)₂] (32) (способ IV, схема 10).

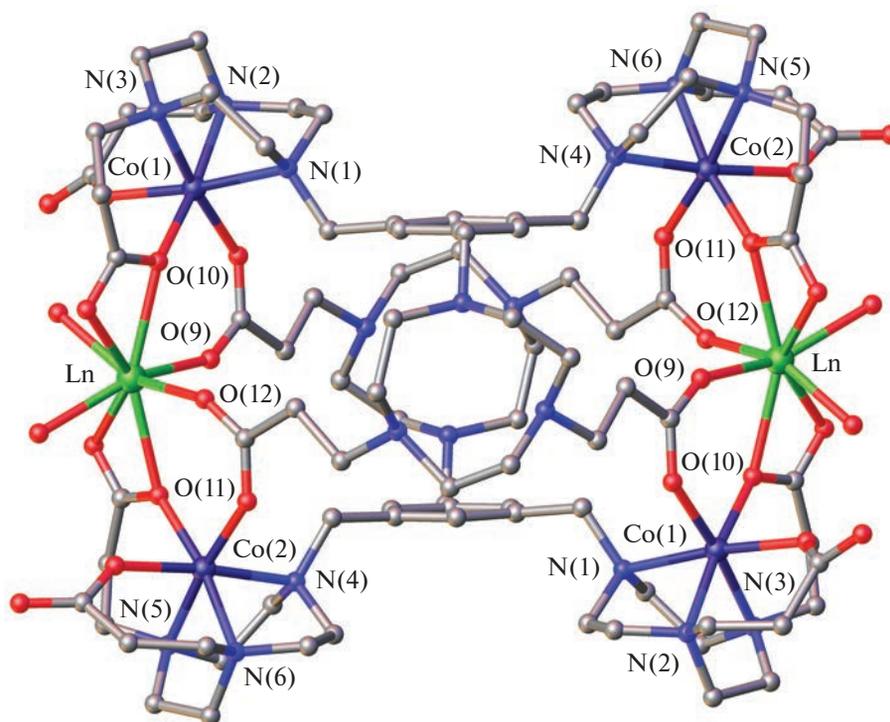


Рис. 6. Строение комплексов $[\text{Co}_4\text{Ln}_2(\text{LH}_{2.5})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ (22), Yb (23)).

Комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{tBuCH}_2\text{COO})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (33) получен в результате реакции между хлоридом кобальта, литиевой солью *трет*-бутилуксусной кислоты и 2,4-лутидином (способ V, схема 10).

В [63] к нитрату кобальта добавляли 2,2'-бипиридин и калиевую соль 2-нафтойной кислоты, перемешивали реакционную смесь в течение 30 мин, после чего добавляли 2-нафтойную кислоту и гидроксид лития. Перемешивали реакционную смесь в течение часа. В результате был получен комплекс состава $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Naph})_6(\text{Bpy})_2]$ (Naph = анион 2-нафтойной кислоты, комплекс 34) (способ VI, схема 10).

В [64] был получен комплекс $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Mur})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (35) путем двухстадийного синтеза. На первой стадии осуществлялось взаимодействие гидроксида калия, миртеновой кислоты, хлорида кобальта и 2,4-лутидина. В результате образовывался комплекс состава $[\text{Co}_3(\text{Mur})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (Mur = анион миртеновой кислоты). Затем к полученному соединению добавляли гидроксид лития и миртеновую кислоту, что приводило к образованию комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Mur})_6(2,4\text{-Lut})_2]$ (35) (способ VII, схема 10).

Обобщенная информация о синтезе комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ приведена в табл. 5.

Комплексы (25–35) представляют собой гетерометаллические тетраядерные соединения. Атомы кобальта и лития соединены друг с другом

тремя карбоксилатными мостиками, атомы лития соединены между собой через атом кислорода от анионов кислот. Каждый атом кобальта координирует по одной молекуле лиганда и характеризуется координационным числом 4 в случае комплексов (25–33, 35) и 6 для комплекса (34).

В случае комплексов (28, 34, 35) исследовались только особенности структуры полученных соединений.

Исследованы термические свойства соединений (25, 32, 33). В результате твердотельного термолитического разложения установлено, что данные комплексы могут рассматриваться как потенциальные прекурсоры в синтезе тонких пленок кобальтата-лития.

На основе комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$ (27) и органических трикарбоксилатных лигандов, таких как тримезат (Btc^{3-}) и 1,3,5-бензолтрибензоат (Btb^{3-}) были синтезированы металл-органические каркасы (MOFs) состава $[\text{LiCo}(\text{Btc})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$, $[\text{LiCo}(\text{Btb})(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$, $[\text{LiCo}(\text{Btb})(\text{DMA})_2] \cdot 2\text{DMA}$ [60].

Показано, что комплексы $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (29), $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$ (30), $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ (31) являются молекулярными магнитами в переменном магнитном поле. *Ab initio* расчеты показали планарную магнитную анизотропию ионов кобальта(II) в этих соединениях, что обуславливает релаксацию, реализуемую суммой механизмов Рамана и прямого.

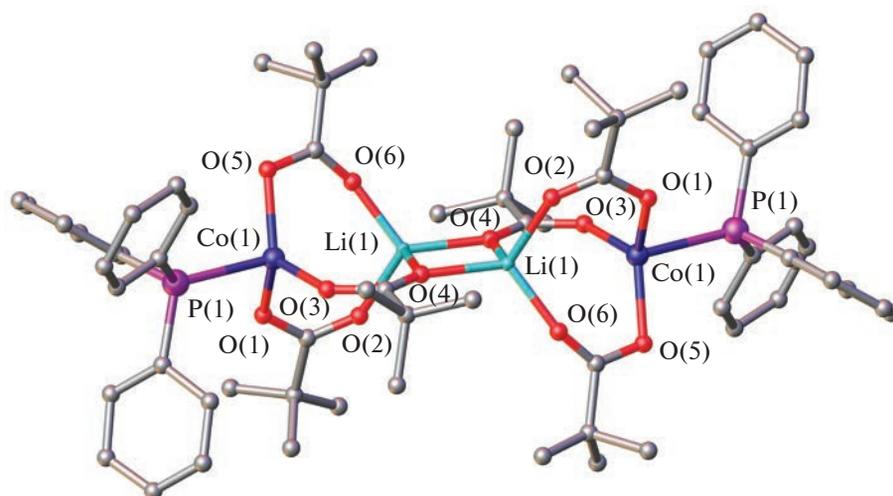


Рис. 7. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ (29).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает, что карбоксилатные комплексы с металлоостовами $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ и $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ представлены в литературе относительно небольшим количеством структурно охарактеризованных соединений, при этом систематическое исследование магнитных свойств (в том числе в переменных магнитных полях) для большинства этих соединений не проводилось. В то же время наличие у иона Co^{2+} собственного непогашенного орбитального момента, а также возможности настройки полного спина системы, характера и силы спин-спиновых обменных взаимодействий за счет вариации ионов Ln^{3+} делает

комплексы типа $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$ перспективными системами для поиска новых мономолекулярных магнитов. Не менее перспективны в этом отношении и тетраядерные $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ -системы, в которых атомы лития, разделяющие атомы кобальта(II) в пространстве, создают магнитное разбавление на молекулярном уровне, что должно способствовать подавлению нежелательных внутримолекулярных обменных взаимодействий и релаксационных процессов, снижающих эффективность мономолекулярных магнитов. Доступность исходных реагентов и относительная простота синтеза соединений с металлоостовами $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ и $\{\text{Co}_2\text{Ln}\}$, а также высокая устойчивость гетероме-

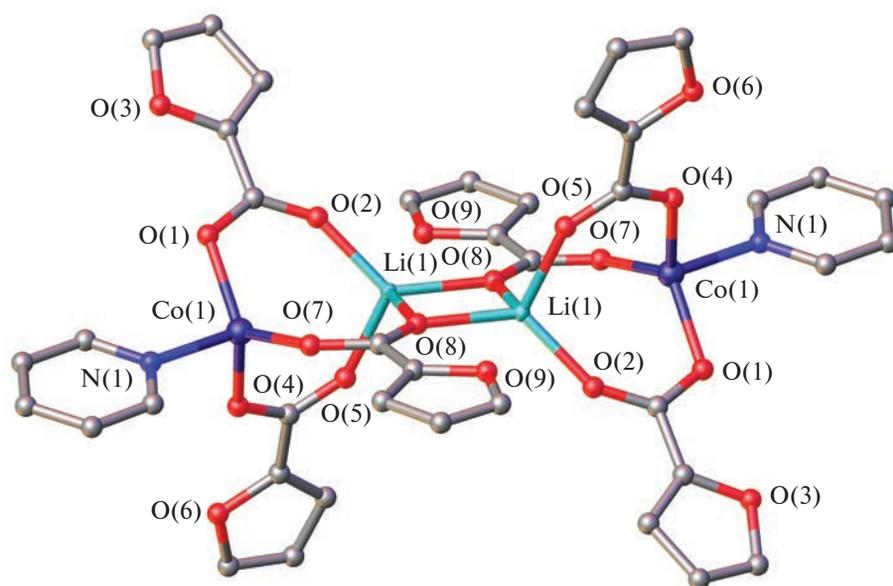


Рис. 8. Структура комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$ (30).

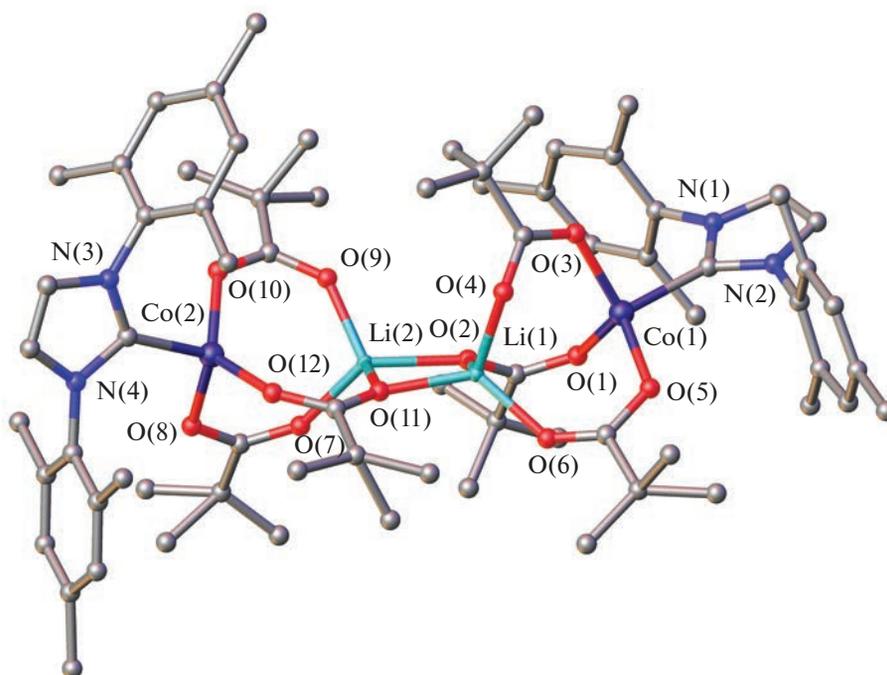


Рис. 9. Строение комплекса $[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$ (31).

Таблица 5. Реагенты и продукты в синтезах комплексов с металлоостовом $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$

Соединение	Источник Co	Источник Li	Кислота	Лиганд	Продукт
25 [58]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Et_3N	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Et}_3\text{N})_2]$
26 [59]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		L^3	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{L}^3)_2]$
27 [60]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Py})_2]$
28 [61]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		2Ph-Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(2\text{Ph-Py})_2]$
29 [50]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)		Ph_3P	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2]$
30 [50]	$[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$	Li(Piv)	HFur	Py	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Fur})_6(\text{Py})_2]$
31 [50]				IMes	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(\text{IMes})_2]$
32 [62]	$[\text{Co}_2(\text{Piv})_4(2,4\text{-Lut})_2]$	Li(Piv)			$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Piv})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
33 [62]	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Li($^t\text{BuCH}_2\text{COO}$)		2,4-Lut	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(^t\text{BuCH}_2\text{COO})_6(2,4\text{-Lut})_2]$
34 [63]	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiOH	HNaph	Bpy	$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Naph})_6(\text{Bpy})_2]$
35 [64]	$[\text{Co}_3(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$	LiOH	HMyr		$[\text{Co}_2\text{Li}_2(\text{Myr})_6(2,4\text{-Lut})_2]$

таллических комплексов такого типа к действию кислорода и влаги воздуха будут обеспечивать дальнейший интерес исследователей к развитию этого направления координационной химии на протяжении длительного времени.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00436-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang D., Chen Y., Su Z. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 428. P. 213619.
2. Rice A.M., Leith G.A., Ejegbavwo O.A. et al. // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. № 8. P. 1938.
3. Lamie C., Hussain I., Rabiee H. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 480. P. 215030.
4. Shen J.-Q., Liao P.-Q., Zhou D.-D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 5. P. 1778.
5. Rosado Piquer L., Sañudo E.C. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 19. P. 8771.
6. Dey A., Acharya J., Chandrasekhar V. // *Chem. Asian J.* 2019. V. 14. № 24. P. 4433.
7. Wang J. Feng M., Akhtar M.N., Tong M.-L. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 387. P. 129.
8. Monteiro B., Coutinho J.T., Pereira L.C.J. Lanthanide-Based Multifunctional Materials. Elsevier, 2018. P. 233.
9. Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. № 10. P. 621.
10. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
11. Andruh M., Costes J.-P., Diaz C., Gao S. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 8. P. 3342.
12. Andruh M. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 38. P. 16633.
13. Darago L.E., Boshart M.D., Nguyen B.D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 22. P. 8465.
14. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Tuna F., Winpenny R.E.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 2. P. 1057.
15. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Winpenny R.E.P. // *Chem. Sci.* 2011. V. 2. № 1. P. 99.
16. Peng J.-B., Zhang Q.-C., Kong X.-J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 7. P. 3314.
17. Le Roy J.J., Cremers J., Thomlinson I.A. et al. // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 45. P. 8474.
18. Elias J.S., Risch M., Giordano L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 49. P. 17193.
19. Zhang H., Ma J., Chen D. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 48. P. 20450.
20. Kumar K., Chorazy S., Nakabayashi K. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 31. P. 8372.
21. Wang J., Chorazy S., Nakabayashi K. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. № 3. P. 473.
22. Xin Y., Wang J., Zychowicz M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 45. P. 18211.
23. Zhu M., Zhang H., Ran G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 19. P. 7541.
24. Hong S., Pfaff F.F., Kwon E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 39. P. 10403.
25. Hong S., Pfaff F.F., Kwon E. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 36. P. 10630.
26. King E.R., Betley T.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 40. P. 14374.
27. Andrez J., Guidalb V., Scopelliti R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 25. P. 8628.
28. Wei Z., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 2. P. 813.
29. Tey S.L., Reddy M.V., Subba Rao G.V. et al. // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 6. P. 1587.
30. Boyle T.J., Rodriguez M.A., Ingersoll D. et al. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 20. P. 3903.
31. Chen C., Hecht M.B., Kavara A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 41. P. 13244.
32. Goetz M.K., Hill E.A., Filatov A.S., Anderson J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 41. P. 13176.
33. Nurdin L., Spasyuk D.M., Fairburn L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 47. P. 16094.
34. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 73. № 1–2. P. 3.
35. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charmant J.P.H. et al. // *Science.* 1999. V. 283. № 5405. P. 1148.
36. Serre C., Mellot-Draznieks C., Surlé S. et al. // *Science.* 2007. V. 315. № 5820. P. 1828.
37. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 5. P. 671.
38. Cui Y., Chen J.-T., Long D.-L. et al. // *Dalton Trans.* 1998. № 18. P. 2955.
39. Cui Y., Chen G., Ren J. et al. // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 18. P. 4165.
40. Bykov M.A., Emelina A.L., Orlova E.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 4. P. 548.
41. Pakhmutova E.V., Malkov A.E., Mikhailova T.B. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2003. V. 52. № 10. P. 2117.
42. Sopianik A.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. № 11. P. 2601.
43. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 12. P. 1356.
44. Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // *ChemistrySelect.* 2019. V. 4. № 48. P. 14261.
45. Wu B. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. № 16. P. 2558.
46. Wu B., Hou T. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 4. P. m457.
47. Wu B., Zhao C.-X. // *Acta Crystallogr. E.* 2010. V. 66. № 9. P. m1075.
48. Lu W.M., Wu J.-B., Dong N., Chun W.-G. // *Acta Crystallogr. C.* 1995. V. 51. № 8. P. 1568.
49. Zhu Y., Luo F., Feng X.-F. et al. // *Aust. J. Chem.* 2013. V. 66. № 1. P. 75.
50. Yambulatov D.S., Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 5. P. 624.
51. Fursova E.Yu., Kuznetsova O.V., Ovcharenko V.I. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. № 9. P. 1805.

52. Nikolaevskii S.A., Petrov P.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119643.
53. Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Voronina J.K. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 41. P. 12829.
54. Trieu T.N., Nguyen M.H., Abram U. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. № 5. P. 863.
55. Jesudas J.J., Pham C.T., Hagenbach A. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 1. P. 386.
56. Tang Q., Sun Y., Li H.-Y. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2019. V. 33. № 4. P. e4814.
57. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Chekurova S.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 551.
58. Dobrohotova Zn.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 10. P. 2475.
59. Cheprakova E.M., Verbitskiy E.V., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2015. V. 100. P. 89.
60. Sopianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 11. P. 3676.
61. Kuznetsova G.N., Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 2. P. 184.
62. Dobrohotova Z., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 1. P. 132.
63. Gol'dberg A.E., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 777. <https://doi.org/10.1134/S1070328415120015>
64. Zorina-Tikhonova E.N., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. P. 689. <https://doi.org/10.1134/S1070328419100099>