

УДК 546,9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕНОСА НАСЫЩЕНИЯ В НОВОМ КОМПЛЕКСЕ НИКЕЛЯ(II) С 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2023 г. Д. Ю. Алешин¹, И. А. Никовский¹, Е. А. Хакина^{1, 2},
А. А. Даньшина^{1, 3}, Ю. В. Нелюбина^{1, 4, *}

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

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁴Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

При взаимодействии N,N'-дизамещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L) с солью двухвалентного никеля получен новый комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I), который выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции (CCDC № 2221412). Согласно данным спектроскопии ЯМР, в сочетании с результатами квантовохимических расчетов, комплекс I в растворе не проявляет эффекта переноса насыщения.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридин, спектроскопия ЯМР, комплексы никеля(II), рентгеноструктурный анализ, CEST-эффект

DOI: 10.31857/S0132344X22600552, **EDN:** FIJWIJ

Ионы переходных металлов играют важнейшую роль в биологических процессах, начиная от функции переноса и хранения кислорода и заканчивая каталитическими центрами в металлоэнзимах. Нарушение процессов, связанных с их регуляцией, может вызывать такие заболевания, как гемохроматоз, болезнь Паркинсона и железодефицитная анемия [1]. Комплексы переходных металлов применяются как в медицине в качестве лекарственных препаратов, так и в медицинской диагностике, например в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ), которые помогают увеличить контрастность получающихся томограмм. Как правило, такие контрастные агенты можно разделить на два типа, отличных по механизму своего действия: агенты, влияющие на времена спин-решеточной T_1 или спин-спиновой T_2 релаксаций, и агенты, основанные на эффекте переноса насыщения химическим обменом (от англ. *chemical exchange saturation transfer agents*, CEST agents) [2].

Контрастные агенты первого типа — это парамагнитные соединения, которые уменьшают время релаксации протонов в тканях и тем самым влияют на интенсивность сигнала в T_1/T_2 -взвешенных томограммах. Как правило, они включают

комплексы гадолиния, хотя для некоторых специфических задач, например для МРТ печени, подходят комплексы железа. Подобные контрастные агенты широко доступны на рынке и используются в клинической практике, однако ими очень сложно управлять, что является их главным недостатком [2].

Контрастные агенты второго типа основаны на переносе насыщения между протонами свободной воды и лабильными протонами в составе таких агентов за счет химического обмена [3, 4]. Особенностью CEST-агентов является возможность управляемо включать и выключать лабильный протон при облучении радиочастотным сигналом, а также смещать его сигнал в спектре ЯМР в область химических сдвигов, отличных от сигнала свободной воды. Это позволяет селективно работать со “сдвинутым” сигналом и исключить подавление сигналов протонов, не контактирующих с контрастным агентом. В отличие от агентов первого типа роль CEST-агентов могут выполнять как диамагнитные, так и парамагнитные соединения. Парамагнитные CEST-агенты (paraCEST) имеют одно неоспоримое преимущество. Химический сдвиг протонов в спектрах ЯМР парамагнитных соединений имеет гораздо большую величину (порядка десятка миллионных долей, м.д.) по срав-

нению с областью, характерной для диамагнитных сдвигов (0–12 м.д.), что исключает перекрытие сигналов лабильных протонов с сигналами воды.

К paraCEST-агентам предъявляют два главных требования [4]. Во-первых, они должны содержать функциональные группы (ОН, NH₂, COOH и т.д.), способные к обмену протонами, или молекулу воды, координированную ионом металла. Второе требование касается скорости протонного обмена $k_{ex} < \Delta\omega$, где k_{ex} — скорость обмена, $\Delta\omega$ — разность частот сигнала свободной воды и лабильного протона. По своей сути оно определяет возможность различить сигнал функциональной группы и сигнал свободной воды в спектре ЯМР. Разность частот между сигналами в первую очередь пропорциональна изотропной и анизотропной частям тензора магнитной восприимчивости [5], поэтому второе требование также подразумевает собой определенные требования к магнитным характеристикам изучаемых соединений [6, 7].

На данный момент в литературе представлено большое количество комплексов редкоземельных металлов, в том числе успешно протестированных *in vivo* [8] в качестве контрастных агентов. Однако комплексы переходных металлов имеют более многообразную координационную химию

и более широкие возможности переключения под действием внешних условий: температуры [9], рН среды [10–12], а также редокс-превращений [13–15].

Большинство paraCEST-агентов с ионами переходных металлов — это комплексы никеля(II) [16], железа(II) [17], кобальта(II) [18] и марганца(II) [19] с производными азокраунов [20] или циклических аминов [17]. Лишь в некоторых случаях немакроциклические лиганды использовались для создания новых paraCEST-агентов [21, 22]. Такими лигандами могут стать замещенные бис(пиразолил)пиридины, отличающиеся широкими возможностями функционализации пиразолильного фрагмента, а также различной лигандной координации в зависимости от ионного радиуса металла [23].

В настоящей работе мы синтезировали новый комплекс никеля(II) [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ (I) с N,N-дизамещенным бис(пиразолил)пиридином L (схема 1), детально охарактеризованный при помощи рентгеноструктурного анализа (PCA), спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Возможность переноса насыщения (CEST-эффект) в растворе данного комплекса изучена при помощи спектроскопии ЯМР с привлечением методов квантовой химии.

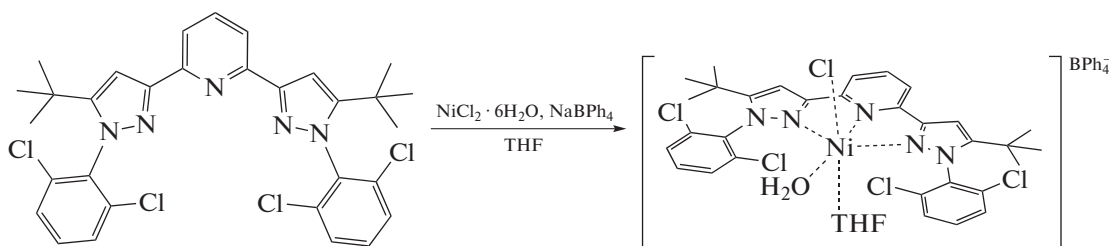


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Лиганд (2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-1-(2,6-дихлорфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридин) (L) получали по ранее описанной методике [24].

Синтез [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ (I). В 20 мл виале перемешивали NiCl₂ · 6H₂O (0.023 г, 0.098 ммоль) и L (0.06 г, 0.098 ммоль) в 10 мл ТГФ в течение 1 ч, в результате образовался розовый осадок. К полученной суспензии добавляли NaBPh₄ (0.033 г, 0.098 ммоль) и ее перемешивали дополнительные 30 мин. Затем полученный раствор концентрировали (~2 мл) и к нему прикапы-

вали диэтиловый эфир до появления осадка. Смесь выдерживали в течение 12 ч при температуре –10°C. Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 82 мг (89%).

Масс-спектр (ESI+). *m/z* рассчитано/найдено: [NiL(CH₃CN)₃]²⁺ 397.07/397.1; [NiL(CH₃CN)₂]²⁺ 375.5/376.6; [NiL(CH₃CN)Cl]⁺ 748.05/748.0; [NiL(C₄H₈O)₂Cl]⁺ 848.14/848.0. ЯМР ¹H (CD₃CN; 300 МГц; δ, м.д.): 1.77 (с.ш., 18H, *трет*-Bu), 6.9 (с.ш., 2H, *n*-Ph), 7.3 (с.ш., 4H, *n*-Ph), 17.2 (с.ш., 1H, *n*-Py), 46.4 (с.ш., 2H, Pz), 61.4 (с.ш., 2H, *m*-Py).

Найдено, %: C 64.02; H 5.21; N 4.64.

Для C₆₀H₆₀BN₄O₂Cl₅Ni

вычислено, %: C 64.58; H 5.42; N 5.02.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄(I)

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₆₃ H ₆₇ BN ₅ O ₃ Cl ₅ Ni
<i>M</i>	1188.98
<i>T</i> , К	120
Кристаллическая система	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	11.0406(5)
<i>b</i> , Å	14.6902(7)
<i>c</i> , Å	36.7458(17)
α, град	90
β, град	90.8340(10)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	5959.1(5)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.325
μ, см ⁻¹	5.99
<i>F</i> (000)	2488
2θ _{max} , град	56
Число измеренных отражений	68 162
Число независимых отражений	14 397
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	9591
Количество уточняемых параметров	737
<i>R</i> ₁	0.0490
<i>wR</i> ₂	0.1094
GOOF	1.003
Остаточная электронная плотность (min/max), е Å ⁻³	−0.529/0.427

РСА монокристаллов комплекса **I** проведен при 120 К на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [25] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [26] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода молекулы воды локализованы в разностном Фурье-синтеза, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для комплекса [Ni(L)(H₂O)(THF)Cl]BPh₄ депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2221412; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Масс-спектрометрический анализ комплекса **I**, перекристаллизованного из ацетонитрила, выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Шимадзу, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с *m/z* в диапазоне 50–2000). Температуры линии десольватирования и нагревательного блока составляли 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот (99.5%), а в качестве подвижной фазы — ацетонитрил (99.9+%, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы — 3 мкл (концентрация 0.2 мг/мл, растворитель — ацетонитрил).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в ацетонитриле-d₃ на спектрометре Bruker AVANCE 300 с рабочей частотой 300.15 МГц. Значения химических

сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (1.94 м.д. для ацетонитрила- d_3). Спектры регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра — 250 м.д., время регистрации — 0.1 с, длительность релаксационной задержки — 0.1 с, количество накоплений — 1024. Спектры с насыщением воды регистрировали с использованием стандартной методики zgpg из библиотеки Bruker и параметрами, совпадающими с описанными выше. Используемая мощность радиочастотного излучения — 0.02 Вт.

Квантовохимические расчеты проводили в программном пакете ORCA 5.0.3 [27] с использованием функционала B3LYP и базиса def2-TZVP. Для ускорения вычислений кулоновских и обменных интегралов использовали приближение RIJCOSX с вспомогательным базисом def2/J. Влияние растворителя учитывали при помощи модели поляризуемого континуума CPCM, а дисперсионные взаимодействия — при помощи поправки Гримме D3BJ. Расчет химических сдвигов (формула 1) проводили на основе тензоров сверхтонкого взаимодействия, полученных для оптимизированной структуры комплекса:

$$\delta_i = \frac{1}{3} \text{Tr} \left(R(\alpha, \beta, \gamma) \chi R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) A_i \right) + \delta_i^{\text{диа}}, \quad (1)$$

где χ — тензор магнитной восприимчивости, A_i — тензор сверхтонкого взаимодействия i -го протона,

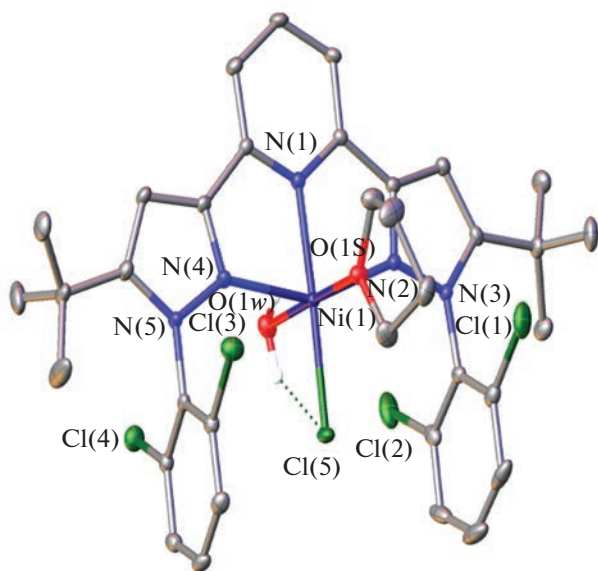


Рис. 1. Общий вид катионов $[\text{NiL}]^+$ в кристалле комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$). Атомы водорода (за исключением принадлежащих молекуле воды), минорные компоненты разупорядоченных лигандов, молекулы растворителя (ТГФ) и противоион BPh_4^- не показаны. Нумерация приведена только для иона металла и гетероатомов.

$R(\alpha, \beta, \gamma)$ — матрица эйлеровых углов, δ_i — химический сдвиг i -го протона, $\delta_i^{\text{диа}}$ — диамагнитный химический сдвиг i -го протона, полученный из спектра чистого лиганда. Для уменьшения количества параметров при расчете химических сдвигов в спектре ЯМР направление тензора магнитной восприимчивости принималось совпадающим с рассчитанным методом теории функционала плотности g -тензором, поэтому в качестве неизвестных параметров использовали только три собственных значения тензора магнитной восприимчивости. Энтальпии и энтропии при расчете равновесия в растворе ацетонитрила учитывали колебания молекул. Вращательный и поступательный вклады в данные величины принимались равными идеальному газу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) получали реакцией 2,6-бис(5-(*трет*-бутил)-1-(2,6-дихлорфенил)-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L) с хлоридом никеля(II) в присутствии NaBPh_4 . Использование NaBPh_4 необходимо для увеличения растворимости промежуточного хлоридного комплекса, который не растворяется даже в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО. Однако после замены одного хлорид-аниона на тетрафенилборат-анион полученный комплекс способен растворяться в метаноле, ацетонитриле и ТГФ, проявляя сольватохромный эффект, что связано с изменением лигандного окружения иона никеля(II).

Строение полученного комплекса I подтверждено данными элементного анализа, масс-спектрометрии и РСА (рис. 1). Согласно результатам последнего, координационное окружение иона никеля(II) образовано тремя атомами азота лиганда L ($\text{Ni}-\text{N}$ 2.043(2)–2.1704(19) Å), двумя атомами кислорода координированных молекул растворителя: воды ($\text{Ni}-\text{O}$ 2.0908(18) Å) и ТГФ ($\text{Ni}-\text{O}$ 2.1450(18) Å) и хлорид-анионом ($\text{Ni}-\text{Cl}$ 2.294(1) Å). Анион BPh_4^- располагается на внешней координационной сфере. Близость формы полиэдра иона никеля(II) к октаэдру подтверждают так называемые “меры симметрии” [28], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (ОС-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. Для иона никеля(II) в комплексе I значение октаэдрической “меры симметрии” ($S(\text{ОС-6})$), оцененной на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [28], составляет всего 1.791 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с шестью вершинами — тригональной призмы (ТР-6) — принимает заметно более высокое значение, равное 13.922.

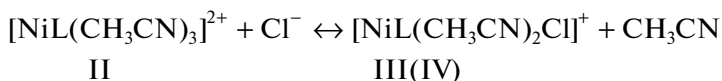
Таблица 2. Основные геометрические параметры* для комплекса I по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К

Параметр	<i>d</i> , Å (или мера симметрии)
Ni–N(L-Pz), Å	2.146(2)–2.1704(19)
Ni–N(L-Py), Å	2.043(2)
Ni–O(H ₂ O), Å	2.0908(18)
Ni–O(THF), Å	2.1450(18)
Ni–Cl, Å	2.294(1)
S(ТР-6)	13.922
S(ОС-6)	1.791

* Атомы N(L-Pz), N(L-Py), O(H₂O) и O(THF) соответствуют атомам азота пиразолильных и пиридиновых колец лиганда L и атомам кислорода воды и ТГФ соответственно. S(ТР-6) и S(ОС-6) – отклонения формы полиэдра иона никеля(II) от идеальной тригональной призмы (ТР-6) и идеального октаэдра (ОС-6) соответственно.

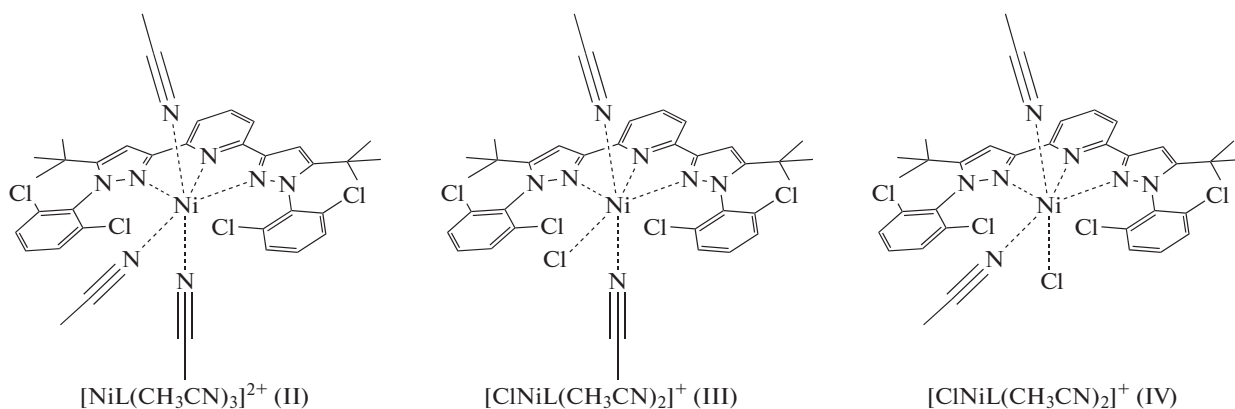
Хотя комплексы с незамещенным бис(пиразол-3-ил)пиридином являются водорастворимыми [29], попытки растворить комплекс I в воде или ее смеси с ДМСО оказались безуспешными. По этой причине для наблюдения CEST-эффекта комплекс растворили в ацетонитриле-d₃ с добавлением 1% воды. Однако насыщение сигнала свободной воды не привело к сколько-нибудь значимому снижению интенсивности сигналов в спектре ЯМР, что может быть связано с присутствием избытка ацетонитрила, который вытесняет молекулу воды из внутренней координационной сферы иона никеля(II).

В масс-спектре комплекса I в ацетонитриле (концентрация 0.2 мг/мл) содержатся сигналы от четырех возможных молекулярных ионов: [Ni(L)(CH₃CN)₃]²⁺, [Ni(L)(CH₃CN)₂]²⁺, [Ni(L)(CH₃CN)Cl]⁺, [Ni(L)(THF)₂Cl]⁺. Предположительно, структурам с неполностью насыщенным координационным окружением в растворе ацетонитрила-d₃ в концентрации, используемой для регистрации спектров ЯМР (6.6 мг/мл), соответствуют формы с координированным ацетонитрилом, что согласуется с термодинамическими соображениями о равновесии при наличии избытка одного из компонентов (схема 2):

**Схема 2.**

Данные спектроскопии ЯМР ¹H свидетельствуют о наличии в таком растворе ионов [Ni(L)(CH₃CN)₃]²⁺ (форма II, схема 3) и [Ni(L)(CH₃CN)₂Cl]⁺ (формы III и IV), но

не [Ni(L)(THF)₂Cl]⁺. Предполагаемые структуры комплекса I в растворе ацетонитрила (концентрация 6.6 мг/мл) представлены на схеме 3.

**Схема 3.**

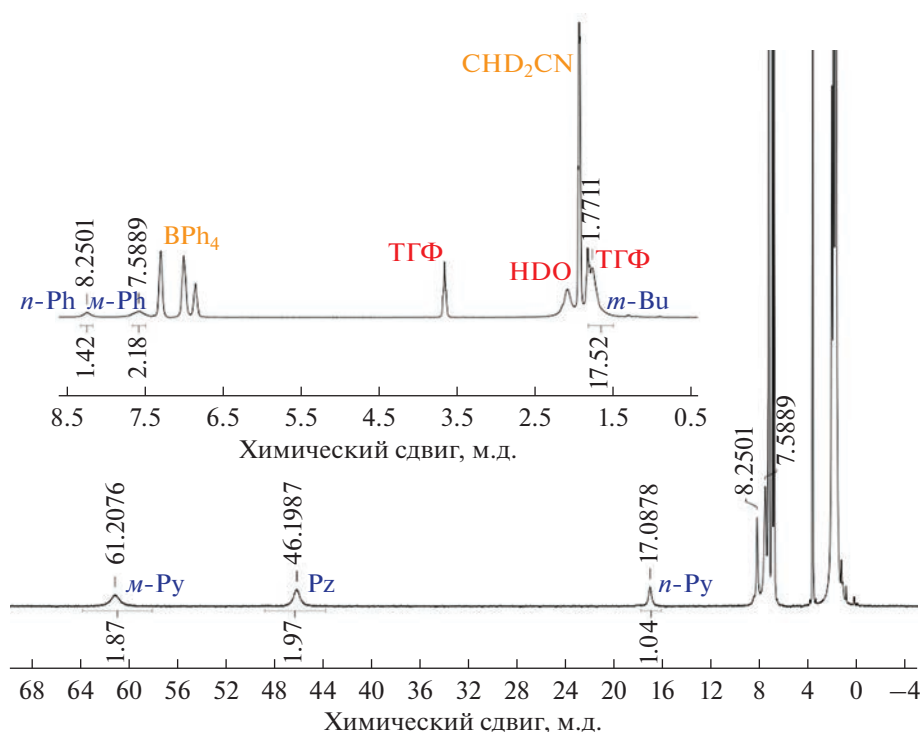


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в ацетонитриле- d_3 (концентрация 6.6 мг/мл).

Поскольку сигналы ТГФ и воды находятся в диамагнитном диапазоне спектра ЯМР (рис. 2), это указывает на отсутствие координации таких молекул к иону никеля или же очень малую долю ионов $[\text{Ni}(\text{L})(\text{THF})_2\text{Cl}]^+$. Квантовохимические расчеты для соответствующего равновесия (схема 2) показывают, что формы III и IV термодинамически более стабильны (табл. 3). Однако при большом избытке ацетонитрила, что хорошо описывает условия эксперимента в спектроскопии ЯМР, их концентрациями в растворе можно пренебречь.

Химический сдвиг в спектре ЯМР зависит от равновесных долей этих форм. Поскольку доля формы II в растворе превалирует, то наблюдаемые химические сдвиги (рис. 3) определяются только формой II. Действительно, наблюдаемые для комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) значения химических сдвигов практически совпадают с таковыми, рассчитанными для формы II в рамках теории функционала плотности (растворитель — ацетонитрил). Тензор магнитной восприимчивости ($\chi_{xx} = 5.6$, $\chi_{yy} = 6.2$, $\chi_{zz} = 6.3 \times 10^{-32} \text{ м}^3$), оцененный

на основе данных такого расчета, позволяет ожидать большой контактный сдвиг (порядка десятков м.д. для изотропной константы сверхтонкого взаимодействия 0.2–0.8 МГц) для сигнала воды в первой координационной сфере иона никеля(II).

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ (I) с N,N'-дизамещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L). Данный комплекс не растворяется в воде, а попытки наблюдения для него CEST-эффекта в ацетонитриле с добавлением небольшого количества воды оказались безуспешными вследствие вытеснения воды из координационной сферы иона металла и замещения их молекулами ацетонитрила. Однако полученные данные о магнитной восприимчивости комплекса I позволяют предполагать, что аналогичные, но водорастворимые комплексы никеля(II) с другими 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами могут потенциально использоваться как paraCEST-агенты для медицинской диагностики при помощи МРТ.

Таблица 3. Термодинамические параметры для реакций обмена в растворе комплекса I в ацетонитриле (концентрация 6.6 мг/мл) при стандартных условиях

Продукт	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль	K	η
III	–19.36	–53.54	–3.41	3.96	0.997
IV	–21.49	–55.29	–5.00	7.54	0.995

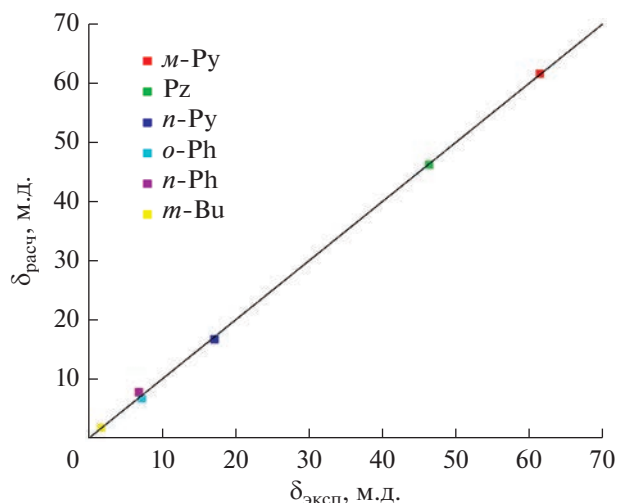


Рис. 3. Зависимость рассчитанных химических сдвигов от экспериментальных для комплекса $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ в ацетонитриле- d_3 (концентрация 6.6 мг/мл).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. задание № 075-00697-22-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета при Президенте Российской Федерации (стипендия молодым ученым и аспирантам СП-3215.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bleackley M.R., MacGillivray R.T.A. // *Biometals*. 2011. V. 24. № 5. P. 785.
2. Wahsner J., Gale E.M., Rodriguez-Rodriguez A. et al. // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 2. P. 957.
3. Jones K.M., Pollard A.C., Pagel M.D. // *J. Magnetic Resonance Imaging*. 2018. V. 47. № 1. P. 11.
4. Hancu I., Dixon W.T., Woods M. et al. // *Acta Radiologica*. 2010. V. 51. № 8. P. 910.
5. Parigi G., Ravera E., Luchinat C. // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2019. V. 114. P. 211.
6. Dorazio S.J., Olatunde A.O., Tsitovich P.B. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2014. V. 19. № 2. P. 191.
7. Dorazio S.J., Morrow J.R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. № 12. P. 2006.
8. Ferrauto G., Castelli D.D., Terreno E. et al. // *Magn. Reson. Med.* 2013. V. 69. № 6. P. 1703.
9. Jeon I.-R., Park J.G., Haney C.R. et al. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 6. P. 2461.
10. Wang H., Wong A., Lewis L.C. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17712.
11. Thorarinsdottir A.E., Du K., Collins J.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 44. P. 15836.
12. Bond C.J., Cineus R., Nazarenko A.Y. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 2. P. 279.
13. Morrow J.R., Raymond J.J., Chowdhury S.I. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 37. P. 14487.
14. Tsitovich P.B., Burns P.J., McKay A.M. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2014. V. 133. P. 143.
15. Wang H., Jordan V.C., Ramsay I.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 14. P. 5916.
16. Olatunde A.O., Dorazio S.J., Sperryak J.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 45. P. 18503.
17. Dorazio S.J., Tsitovich P.B., Sifers K.E. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 36. P. 14154.
18. Dorazio S.J., Olatunde A.O., Sperryak J.A. et al. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 85. P. 10025.
19. Botár R., Molnar E., Trencsenyi G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 4. P. 1662.
20. Burns P.J., Cox J.M., Morrow J.R. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 8. P. 4545.
21. Scepaniak J.J., Kang E.B., John M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 19. P. 2404.
22. Xue S.S., Pan Y., Pan W. et al. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 33. P. 9468.
23. Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 24. P. 2880.
24. Melnikova E.K., Aleshin D.Yu., Nikovskiy I.A. et al. // *Crystals*. 2020. V. 10. № 9. P. 793.
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2008. V. 64. P. 112.
26. Sheldrick G., Dolomanov O.V., Bourhis L.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
27. Neese F., Wennmohs F., Becker U. et al. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 22. P. 224108.
28. Alvarez S. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
29. Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. № 45. P. 12021.