

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.6:541.49:54.057:544.176

НОВЫЙ ОКСОКОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА(III) С ЗАМЕЩЕННЫМ
2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2020 г. И. А. Никовский^a, А. В. Полежаев^{a, b}, Е. К. Мельникова^{a, c}, Ю. В. Нелюбина^{a, d, *}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^dИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 18.11.2019 г.

После доработки 09.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Окислением комплекса железа(II) с тридентатным лигандом (L) – 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридином получен новый биядерный оксокомплекс железа(III) [(L)FeOFe(L)](PO₂F₂)₄ (**1**) с противоионами PO₂F₂⁻, образовавшимися в результате окисления гексафторфосфат-аниона. По данным рентгенодифракционного исследования, ионы железа(III) находятся в высокоспиновом состоянии, как в ранее описанном оксокомплексе железа(III) с трет-бутилзамещенным бис(пиразол-3-ил)пиридином. Наличие в оксокомплексе **1** ароматических *пара*-фторфенильных заместителей и противоионов PO₂F₂⁻ приводит к уменьшению разворота бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов друг относительно друга и, как результат, к менее искаженной молекулярной геометрии данного комплекса.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридин, оксокомплекс, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X20060148

ВВЕДЕНИЕ

Биядерные оксокомплексы железа(III) представляют интерес в качестве катализаторов гидроксирования алканов, обеспечивающих высокую селективность и скорость этих превращений [1]. Среди таких комплексов особо стоит отметить комплексы железа(III) с лигандами на основе производных пиридина, таких как бипиридин [2] или *трис*[(1-метилимидазол-2-ил)метил]амин [3]. Биядерные оксокомплексы железа(III) недавно были обнаружены в некоторых белках, содержащих негемовое железо [4], которые в присутствии молекулярного кислорода и при наличии источника электронов катализируют процесс превращения метана в метанол [5]. Кроме того, комплексы переходных металлов с тридентатными лигандами на основе пиридина проявляют каталитическую активность в реакциях циклопропанирования и эпоксирирования стирола [6] и полимеризации ε-капролактона [7].

Одним из популярных в литературе классов пиридиновых лигандов являются 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридин [8] и изомерные им 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин (схема 1) [6], спо-

собные образовывать комплексы с широким набором металлов и обладающие широчайшими возможностями химической функционализации в различных положениях пиридинового и пиразолильного фрагментов [6]. Несмотря на то, что бис(пиразолил)пиридин ранее использовались для получения на их основе оксокомплексов переходных металлов [9], они менее изучены, чем другие классы лигандов, применяемых для этих целей [10, 11]. В случае N-незамещенных бис(пиразол-3-ил)пиридинов могут протекать процессы переноса протона с атома азота на кислород, что позволяет их использовать для активации кислорода воздуха. Возможность подобного поведения для бис(пиразол-3-ил)пиридиновых комплексов ранее была обнаружена при активации гидразина [12].

Хотя к настоящему моменту получена целая серия комплексов железа(II) с замещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами [6, 13–15], склонных к окислению кислородом воздуха [16], примеры оксокомплексов железа(III), содержащих такие лиганды, в литературе практически отсутствуют [9, 17–19].

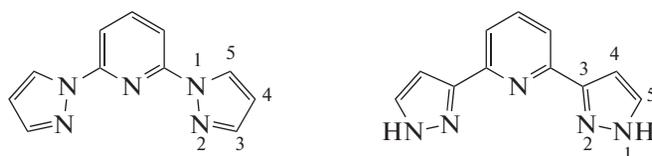


Схема 1. 2,6-Бис(пиразол-1-ил)пиридин и изомерный ему 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин.

В настоящей работе синтезирован новый оксокомплекс железа(III) **1**, являющийся продуктом окисления ранее описанного [15] комплекса железа(II) с 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридином L. Полученный

комплекс (схема 2) с анионами PO_2F_2^- выделен в виде кристаллосольвата с диэтиловым эфиром, что однозначно подтверждается данными элементного анализа и рентгеновской дифракции.

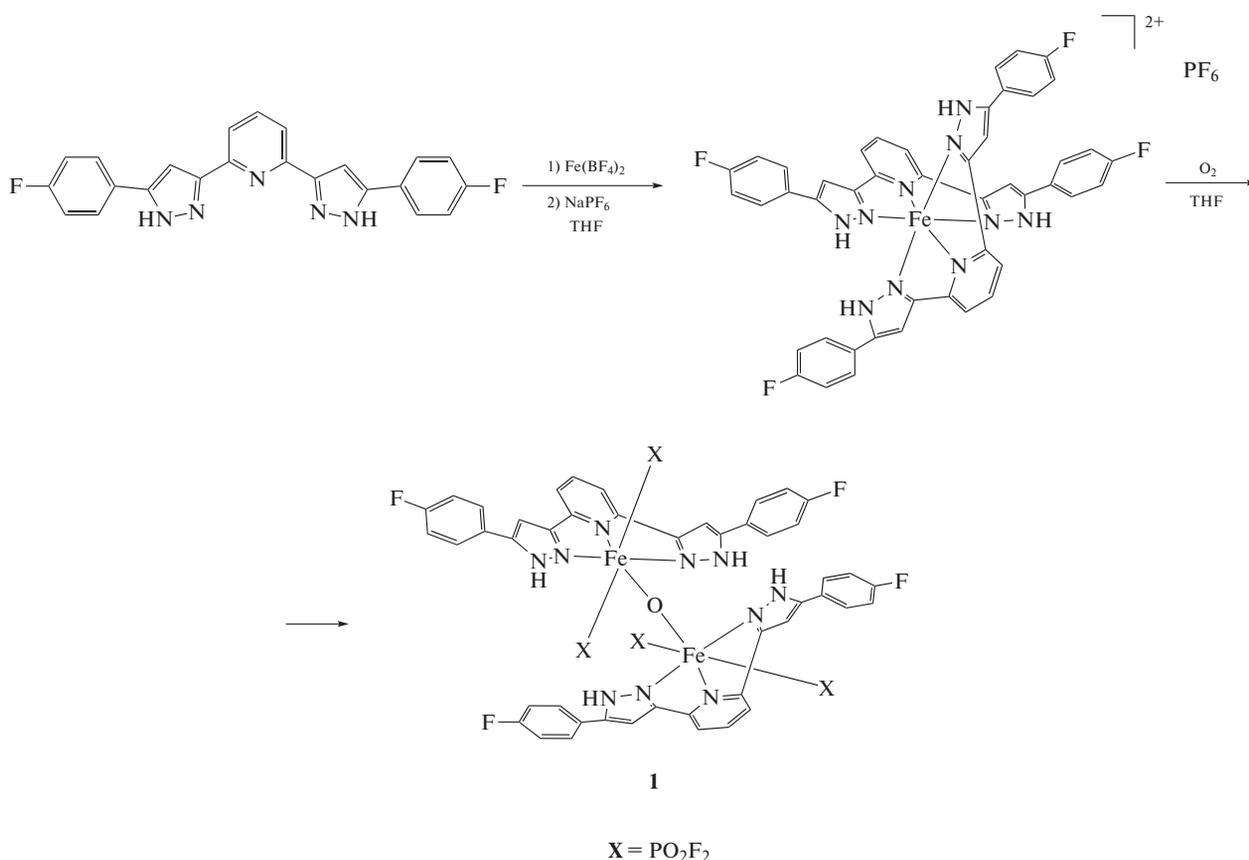


Схема 2. Синтез оксокомплекса **1** с 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, которые предварительно подвергали перегонке. Гексагидрат тетрафторбората железа $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4PF_6 (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Этерификацию пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Acros) этиловым

спиртом проводили по методике [20] в присутствии серной кислоты. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез 3,3'-пиридин-2,6-диил-бис(1-(4-фторфенил)пропан-1,3-диола). К смеси 2,6-пиридиндикарбонового этилового эфира (2.23 г, 10 ммоль) и 4'-фторацетофенона (2.5 мл, 25 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) (25 мл) добавляли гидрид натрия (1.8 г, 50% в минеральном масле). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильни-

ком в течение 6 ч и затем охлаждали. Растворитель выпаривали, а оставшееся твердое вещество промывали диэтиловым эфиром (2 × 30 мл), отфильтровывали и сушили. Сырой продукт диспергировали в воде (30 мл), а полученный щелочной раствор обрабатывали 1 М соляной кислоты до тех пор, пока он не становился слегка кислым (рН 5). Выпавший твердый продукт отфильтровывали, высушивали в вакууме и использовали без дальнейшей очистки. Выход 2.64 г (65%). ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) = 16.34 (с., уш., 2Н, енольная ОН), 8.32–8.11 (м., 3Н, Р_у–Н), 8.08 (д., 4Н, J = 7.5 Гц, Аг–Н), 7.82–7.53 (м., 4Н, Аг–Н), 7.01 (с., 2Н, енольная СН); ¹³С ЯМР (75 МГц, CDCl₃): δ (м.д.) = 93.5 (с., енольная СН), 116.0 (с., 2-Аг/3-Аг), 116.3 (с., 3-Р_у), 124.6 (с., 2-Аг/3-Аг), 129.7 (с., 1-Аг), 129.8 (с., 4-Р_у), 132.6 (с., 2-Р_у), 145.4 (д., ¹J_{С, F} = 248.2 Гц, 4-Аг), 166.7 (с., С=О), 185.3 (с., енольная СН).

Синтез 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L). Продукт с предыдущей стадии (0.407 г, 1 ммоль) и гидрат гидразина (0.5 мл, 10 ммоль) растворяли в этаноле (10 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч, а затем охлаждали. Полученный раствор выдерживали при температуре –10°С в течение 12 ч. Образовавшиеся белые кристаллы собирали фильтрацией и высушивали в вакууме. Выход 271 мг (68%). ¹Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-д₆): δ (м.д.) = 7.28 (д.д., 4Н, J_{НН} = 7.3 Гц, о-Ph-F), 7.49 (с., 2Н, m-CH-Pz), 7.8 (д., 2Н, J_{Н,Н} = 7.5 Гц, m-CH-Р_у), 7.9 (псевдо д.д., 4Н, J_{НН} = 7.9 Гц, m-Ph-F) 7.96 (т., 1Н, J_{Н,Н} = 7.5 Гц, p-CH-Р_у), 13.57 (с., 2Н, NH); ¹³С ЯМР (126 МГц, 25°С, ДМСО-д₆): δ (м.д.) = 101.38 (с., 4-Р_з), 116.02 (с., 2-Аг/3-Аг), 116.23 (с., 3-Р_у), 118.76 (с., 1-Аг), 127.50 (с., 2-Аг/3-Аг), 127.58, (с., 4-Р_у), 138.97 (с., 5-Р_з), 139.13 (с., 3-Р_з), 144.17 (с., 1-Р_у), 162.23 (д., ¹J_{С, F} = 245.1 Гц, 4-Аг).

Синтез оксокомплекса [(L)Fe(PO₂F₂)₂OFe(PO₂F₂)₂(L)] (I). Гексагидрат тетрафторбората железа (0.0337 г, 0.1 ммоль) и 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1Н-пиразол-3-ил)пиридин (0.109 г, 0.2 ммоль) перемешивали в ТГФ в течение 3 ч в колбе объемом 25 мл. К полученному раствору добавляли NH₄PF₆ (0.0326 г, 0.2 ммоль) и перемешивали в течение 10 мин. После этого раствор помещали в колбу Шленка объемом 25 мл, замораживали, заменяли воздух в колбе кислородом и размораживали. Такую процедуру повторяли 3 раза. Затем раствор перемешивали в течение 41 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь отфильтровывали от избытка лиганда. Продукт реакции осаждали из раствора гексаном. Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Перекристаллизацию осуществляли медленной диффузией паров ди-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для комплекса **1**

Параметр	1
Брутто-формула	C ₄₈ H ₃₅ F ₁₂ Fe ₂ N ₁₀ O _{9.5} P ₄
Молекулярная масса	1367.44
T, К	120
Кристаллическая система	Триклинная
Пр. гр.	P $\bar{1}$
Z	2
a, Å	10.623(19)
b, Å	16.42(3)
c, Å	18.94(3)
α, град	115.12(5)
β, град	103.74(4)
γ, град	91.15(5)
V, Å ³	2879(9)
d _{выч} , г/см ³	1.578
μ, см ⁻¹	7.17
F(000)	1378
2θ _{max} , град	54
Число измеренных отражений	28283
Число независимых отражений	12570
Число отражений с I > 3σ(I)	6040
Количество уточняемых параметров	795
R ₁	0.0700
wR ₂	0.1886
GOF	1.001
Остаточная электронная плотность, e Å ⁻³ (d _{max} /d _{min})	0.802/–0.886

этилового эфира в раствор комплекса в ТГФ. Выход 127 мг (48%).

Найдено, %: С, 42.05; Н, 2.41; N, 10.08.
Для C₄₆H₃₀F₁₂Fe₂N₁₀O₉P₄ · 0.5 Et₂O
вычислено, %: С, 42.16; Н, 2.58; N, 10.24.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ¹Н и ¹³С ЯМР регистрировали в ДМСО-д₆ и CDCl₃ на спектрометрах Bruker Avance 300 и 400 (рабочие частоты для протонов 300.15 и 400 МГц соответственно) с использованием следующих параметров: для ¹Н спектров диапазон 1000 м.д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 1024; для ¹³С{¹Н} спектров диапазон 3000 м.д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность

импульса 9 мкс, количество накоплений более 32 тыс. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H -7.26 м.д., ^{13}C -77.16 м.д. для CDCl_3 и ^1H 2.5 м.д., ^{13}C 39.52 м.д. для ДМСО- d_6).

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционное исследование монокристаллов оксокомплекса **1**, полученных диффузией паров диэтилового эфира в его раствор в ТГФ, проводили на дифрактометре Bruker APEX2 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [21] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода NH-групп позиционировали, исходя из разностных Фурье-синтезов электронной плотности, а положения остальных атомов водорода рассчитывали геометрически. Все атомы водорода уточняли в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и пара-

метры уточнения представлены в табл. 1. Структурные данные для комплекса **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1969488; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза 2,6-бис(5-(4-фторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридина (**L**) исходный 3,3'-пиридин-2,6-диил-бис(1-(4-фторфенил)пропан-1,3-дион) получали по методике [23] реакцией конденсации Кляйзена между диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилатом и 4-фторацетофеноном в растворе ТГФ в присутствии гидрида натрия (схема 3). Конденсация полученного дикетона и гидразингидрата с последующей циклизацией в уксусной кислоте приводила к получению целевого бис(пиразол-3-ил)пиридина **L** с высоким выходом. Плохая растворимость в ТГФ способствовала тому, что он выпадал в осадок при выдерживании реакционной смеси при температуре -10°C и не требовал дальнейшей очистки.

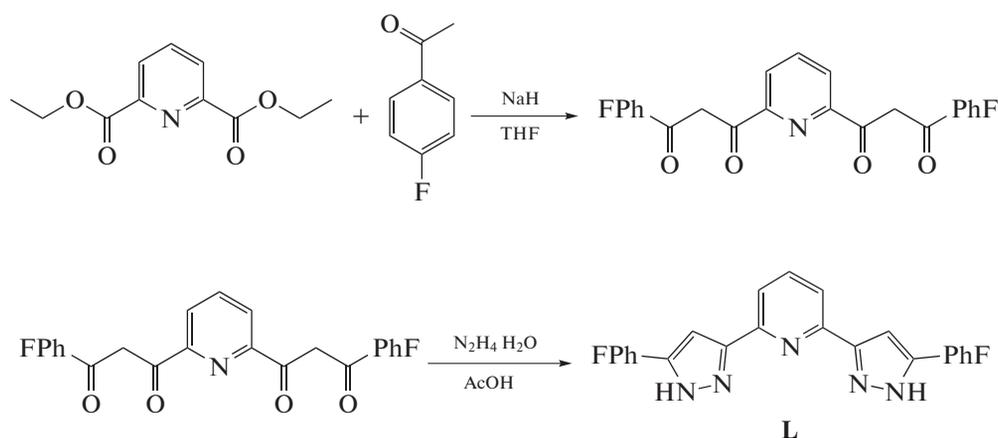


Схема 3. 2,6-Бис(5-(4-фторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридина (**L**).

Для синтеза соответствующего оксокомплекса железа(III) **1** проводили “one-pot” реакцию бис(пиразол-3-ил)пиридина **L** с гидратом тетрафторбората железа(II) с последующей заменой противоиона на гексафторфосфат в эквимольной смеси ТГФ/ацетонитрил при комнатной температуре (схема 2) с дальнейшим окислением промежуточного продукта, который был описан ранее [15], насыщением кислородом растворителя и выдерживанием реакционной смеси в течение 41 ч. Реакция окисления Fe^{2+} с получением оксокомплекса **1** сопровождалась реакцией гидролиза противоиона с водой, содержащейся в растворителе, как показано ранее [24]. Полученный оксокомплекс **1** с анионами PO_2F_2^- после пе-

рекристаллизации медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор ТГФ был выделен в виде кристаллосольвата с одной молекулой диэтилового эфира, приходящейся на две молекулы целевого продукта, что однозначно подтверждается данными элементного анализа и рентгеновской дифракции.

Согласно рентгеноструктурным данным, при 120 К оксокомплекс **1** (рис. 1, табл. 2) содержит два иона железа(III), связанных между собой мостиковым атомом кислорода ($\text{Fe}-\text{O}$ $1.765(5)$ – $1.765(5)$ Å) с углом FeOFe , близким к линейному ($176.4(3)^\circ$). К каждому иону металла тремя атомами азота координирован бис(пиразол-3-ил)пиридиновый лиганд, причем соответствующие расстояния $\text{Fe}-\text{N}$ ($2.094(6)$ – $2.169(7)$ Å) характер-

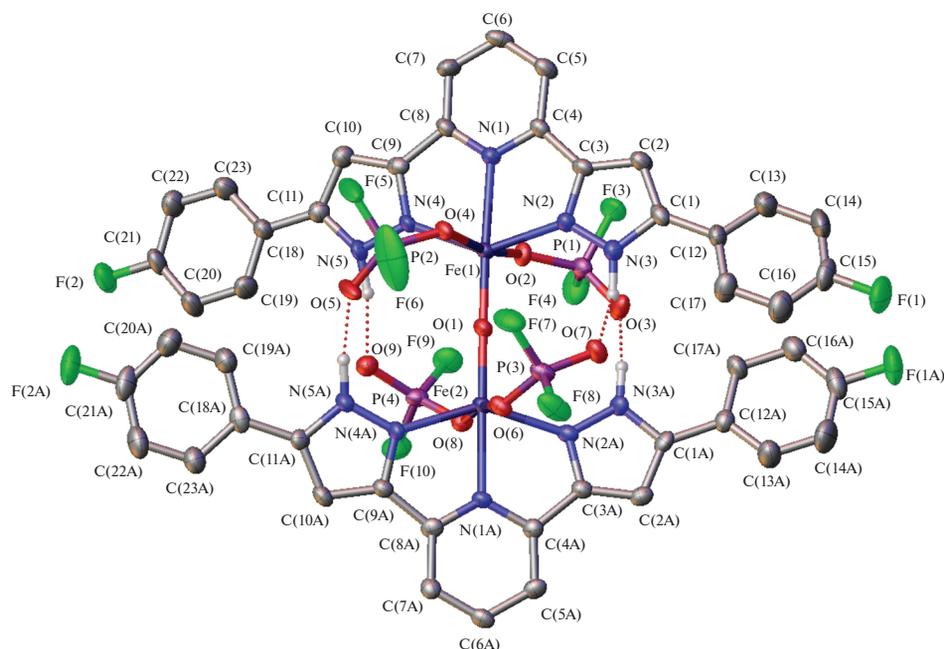


Рис. 1. Общий вид оксокомплекса **1** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Молекула сольватного диэтилового эфира, а также атомы водорода, за исключением принадлежащих NH-группам, не показаны для ясности.

ны для высокоспиновых комплексов железа(III) с азотсодержащими гетероциклами (2.1–2.2 Å) [25]. Кроме того, каждый ион железа(III) дополнительно связан с двумя анионами PO_2F_2^- , которые образуют водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 1.649(7)–1.866(5) Å, NHO 135.9(3)°–172.5(4)°) с NH-группами второго бис(пиразол-3-ил)пиридина в оксокомплексе **1**, дополнительно стабилизируя его молекулярную геометрию с лигандами, повернутыми друг относительно друга на 29.16(6)°.

Для сравнения угол между двумя бис(пиразол-3-ил)пиридиновыми лигандами с трет-бутильными группами в пятом положении пиразол-3-ильного кольца в единственном [9] аналогичном оксокомплексе железа(III) ($\text{Fe}-\text{N}$ 2.137(4)–2.185(3) Å, $\text{Fe}-\text{O}$ 1.780(2)–1.783(2) Å, FeOFe 177.80(19)°) составляет 46.86(3)°. Подобное различие, по-видимому, вызвано наличием в указанном комплексе объемных трифлат-анионов, координирующих ионы железа(III) и образующих аналогичные водородные связи с лигандами, а также стерически нагруженных трет-бутильных групп в пятом положении пиразол-3-ильного кольца. В оксокомплексе **1** соответствующие *para*-фторфенильные заместители практически не отклоняются от плоскости данного кольца (рис. 1, табл. 2); угол между плоскостями двух ароматических фрагментов лежит в диапазоне 5.9(3)°–18.2(3)°.

Стоит отметить, что для комплексов переходных металлов с “жесткими” 2,6-бис(пиразол-3-ил)пири-

диновыми лигандами [26], о чем свидетельствуют углы $\text{N}(\text{Py})\text{N}(\text{Pz})\text{N}(\text{Py})$ 105.1(3)°–105.8(3)°, часто наблюдается тригонально-призматическое искажение (псевдо)октаэдрического координа-

Таблица 2. Основные геометрические параметры оксокомплекса **1** по данным рентгеноструктурного исследования при 120 К

Параметр	1
$\text{M}-\text{N}(\text{Py})$, Å	2.151(7)–2.169(7)
$\text{M}-\text{N}(\text{Pz})$, Å	2.094(6)–2.127(7)
$\text{Fe}-\text{O}(1)$, Å	1.760(5)–1.765(5)
FeOFe , град	176.4(3)
$\text{Fe}-\text{O}(\text{POF}_2)$, град	2.003(6)–2.053(6)
θ , град	29.16(6)
$\text{N}(\text{Py})\text{N}(\text{Pz})\text{N}(\text{Py})$, град	105.1(3)–105.8(3)
α , град	5.9(3)–18.2(3)
$\text{S}(\text{TP}-6)$	13.491–14.123
$\text{S}(\text{OC}-6)$	1.398–1.521

Примечание. Атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов, а атомы O(1) и O(POF₂) – мостиковому атому кислорода и атому кислорода противоиона; θ – угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, α – угол поворота *para*-фторфенильных заместителей относительно плоскости пиразол-3-ильного кольца. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонения формы полиэдра иона железа(III) от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

ного окружения иона металла. Для надежного описания формы координационного полиэдра ионов железа(III) в оксокомплексе **1** использовали так называемые “меры симметрии” [27], количественно характеризующие ее отклонение от идеального октаэдра S(OC-6) и идеальной тригональной призмы S(TP-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В полученном оксокомплексе **1** величины октаэдрической S(OC-6) и тригонально-призматической S(TP-6) “мер симметрии”, оцененные на основе рентгенодифракционных данных с использованием программы Share 2.1 [27], для ионов железа(III) составляют 1.398–1.521 и 13.491–14.123 соответственно. Таким образом, их координационное окружение, образованное 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновым лигандом, мостиковым атомом кислорода и двумя противоионами PO_2F_2^- , близко к октаэдрическому, характерному для иона железа(III) в высокоспиновом состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и охарактеризован новый оксокомплекс железа(III) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином, содержащим *para*-фторфенильный заместитель в пятом положении пиразол-3-ильного кольца, и анионами PO_2F_2^- , образовавшимися в результате окисления гексафторфосфат-аниона. Полученные рентгенодифракционные данные, в первую очередь длины связей M–N и близкое к октаэдрическому координационное окружение металла, указывают на высокоспиновое состояние двух ионов железа(III), как в ранее описанном оксокомплексе железа(III) с трет-бутилзамещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами [9]. Однако их замена на ароматические *para*-фторфенильные заместители и введение менее объемных анионов PO_2F_2^- приводят к уменьшению разворота бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов друг относительно друга в оксокомплексе **1** и, как результат, к его менее искаженной молекулярной геометрии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456). Рентгенодифракционные исследования комплексов металлов проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R. et al. // Appl. Catalysis A. 2001. V. 211. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0)
2. Ménage S., Galey J.-B., Hussler G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. № 20. P. 2353. <https://doi.org/10.1002/anie.199623531>
3. Costas M., Mehn M.P., Jensen M.P., Que L. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 2. P. 939. <https://doi.org/10.1021/cr020628n>
4. Donald M., Kurtz Jr. // J. Biol. Inorg. Chem. 1997. T. 2. P. 159. <https://doi.org/10.1007/s007750050120>
5. Wallar B.J., Lipscomb J.D. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 7. P. 2625. <https://doi.org/10.1021/cr9500489>
6. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.03.010>
7. Zikode M., Ojwach S.O., Akerman M.P. // J. Mol. Catalysis A. 2016. V. 413. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.008>
8. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.009>
9. Umehara K., Kuwata S., Ikariya T. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 413. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.041>
10. Сергиенко В., Чураков А. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 873. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070175>
11. Qian H.Y. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. №11. P. 780. <https://doi.org/10.1134/S1070328417110070>
12. Umehara K., Kuwata S., Ikariya T. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 18. P. 6754. <https://doi.org/10.1021/ja3122944>
13. Halcrow M.A. // Crystals. 2016. V. 6. № 510. <https://doi.org/10.3390/cryst6050058>
14. Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V., Pavlov A.A. et al. // Magnetochemistry. 2018. V. 4. № 4. P. 46. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry4040046>
15. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 23. P. 2819. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900432>
16. Halcrow M.A. // Polyhedron. 2007. V. 26. № 14. P. 3523. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.03.033>
17. Cook B.J., Polezhaev A.V., Chen C.-H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 34. P. 3999. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700558>
18. Shiga T., Noguchi M., Sato H. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 45. P. 16185. <https://doi.org/10.1039/C3DT51480C>
19. Plaul D., Spielberg E.T., Plass W. // Z. Anorg. Chem. 2010. V. 636. № 7. P. 1268. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000075>

20. *Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00785>
21. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
22. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
23. *Korzekwa J., Scheurer A., Heinemann F.W., Meyer K.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 40. P. 13811.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02947K>
24. *Freire M. G., Neves C.M.S.S., Marrucho I. M. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 11. P. 3744.
<https://doi.org/10.1021/jp903292n>
25. *Halcrow M.A.* *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications.* Oxford, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
26. *Alvarez S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. T. 125. № 22. P. 6795.
<https://doi.org/10.1021/ja0283450>
27. *Alvarez S.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 13447.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>