

Смешаннолигандные координационные соединения меди с производными пирокатехина и 2-гетарилбензимидазолами*

Е.С. Барская, А.А. Моисеева, Е.К. Белоглазкина

Синтезировано четыре новых смешаннолигандных медьсодержащих координационных соединения с органическими лигандами, один из которых (O,O-лиганд) представляет собой бис-*трет*-бутилзамещенный пирокатехин, а второй (N,N-лиганд) – 2-пиридилбензимидазол или 2-имидазолилбензотиазол. Структура полученных комплексов установлена на основании данных элементного анализа, электронной спектроскопии и электрохимического исследования методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом. Показано, что полученные комплексы с 2-пиридилбензимидазольным лигандом содержат в составе Cu^{2+} , а комплексы с 2-имидазолилбензотиазолом – Cu^+ .

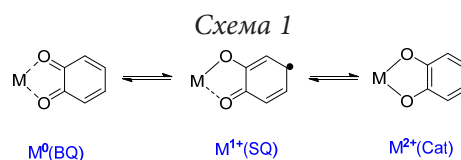
Ключевые слова: комплексы меди, пирокатехины, 2-пиридилбензимидазол, 2-имидазолилбензотиазол.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08007).

Введение

Целями данной работы являются синтез смешаннолигандных координационных соединений меди с замещенными пирокатехинами и 2-пиридилбензимидазолом или 2-имидазолилбензотиазолом и определение редокс-состояния меди в полученных металлокомплексах с учетом возможной валентной таутомерии.

Пирокатехины способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, обратимо переключаясь между пирокатехиновой, семихиноновой и *орто*-бензохиноновой формами, и образовывать координационные соединения с различными двух- и трехвалентными переходными металлами в этих окислительных состояниях [1–8]. Значения энергии валентных d-орбиталей переходных металлов первого ряда близки к значениям энергии граничных p-орбиталей о-бензохинонов. Поэтому хелатные металлические комплексы пирокатехиновых/хиноновых лигандов могут существовать в одной из трех электронных форм (редокс-изомеров), отличающихся распределением заряда, которые могут быть описаны либо как комплекс нульвалентного металла с нейтральным *орто*-хиноном, либо как семихиноновый комплекс M^+ , либо как комплекс M^{2+} с дианионом пирокатехина (на схеме 1 представлены три возможные формы пирокатехинового (Cat)/семихинонового (SQ)/*орто*-бензохинонового (BQ) фрагмента в соединениях с M^{2+} , где M – переходный металл первого ряда). Такое явление представляет собой пример валентной таутомерии [9].



Распределение заряда в пирокатехиновых комплексах определяется донорными свойствами вспомогательных лигандов [10]. Лиганды, содержащие жесткий координирующий атом азота, увеличивают энергию валентной орбитали металла, что может приводить к сдвигу распределения заряда в сторону редокс-изомера $[(\text{N-донор})_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cat})]$.

Медьсодержащие координационные соединения привлекают широкое внимание благодаря окислительно-восстановительной активности и биогенности ионов меди, обеспечивающих множественность путей биологической активности. Ионы меди необходимы для образования и функционирования ряда ферментов и белков, таких как цитохром-С-оксидаза и супероксиддисмутаза Cu/Zn , участвующих в процессах дыхания, энергетического обмена и син-



БАРСКАЯ
Елена Сергеевна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



МОИСЕЕВА
Анна Анисимовна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



БЕЛОГЛАЗКИНА
Елена Киимовна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

теза ДНК [11]. В статье [12] приведены доказательства образования семихинонового комплекса Cu(I) при функционировании фермента аминоксидазы, субстратами которого являются пирокатехины, в частности, дофамин, в анаэробных условиях, и высказана гипотеза, что Cu(I)-семихиноновый комплекс, непосредственно реагирующий с кислородом, является необходимым промежуточным продуктом при окислении аминов.

Исходя из представленных данных можно предположить, что комбинация в составе получаемого металлокомплекса пирокатехинового и гетарилазольного фрагмента может давать возможность тонкой настройки структурных и электронных свойств комплекса и получения координационных соединений, содержащих Cu(I) или Cu(II), при варьировании типа гетероциклической системы в дополнительном к пирокатехиновому азотсодержащем лиганде. Для проверки этой гипотезы мы синтезировали серию смешанно-лигандных координационных соединений меди с замещенными пирокатехинами и 2-гетарилбензоазами, общая структура которых показана на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе были синтезированы замещенные бензимидазолы **1**, **2** и пирокатехины **3** (3,5-'BuCat), **4** (3,6-'BuCat) и соответствующие им *орто*-хиноны **5** (3,5-'BuBQ) и **6** (3,6-'BuBQ) по описанным методикам [13–15].

Далее полученные лиганды были исследованы в реакциях с дигидратом хлорида меди (II) и металлической медью. Мы обнаружили, что комплексы **7**, **8** с 3,5-ди-*трет*-бутил-замещенным пирокатехином могут быть получены двумя альтернативными способами: взаимодействием депротонированного действием водной щелочи лиганда **3** с дигидратом хлорида меди (II) и лигандом **1** или **2**, или же при совмест-

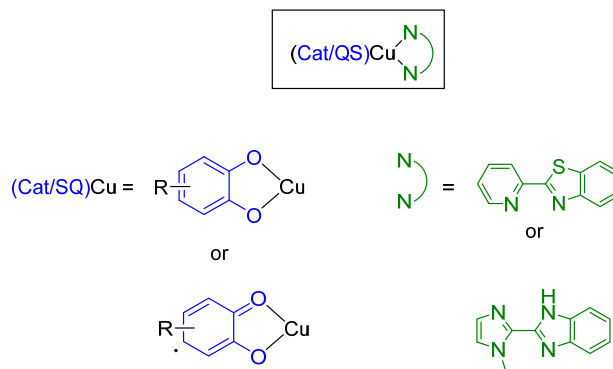


Рис. 1. Общая структура синтезированных комплексов.

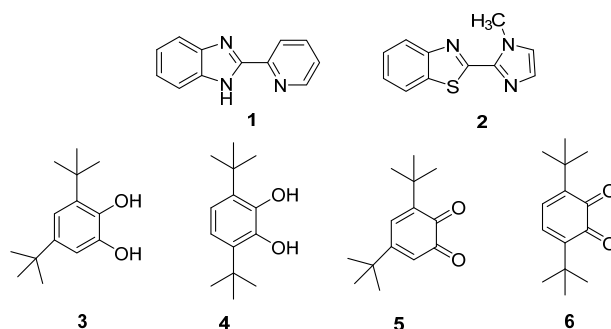
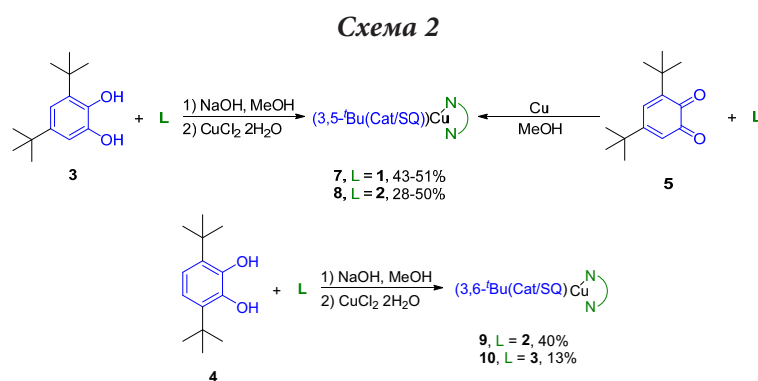


Рис. 2. Исследованные органические лиганды.

ном кипячении хинона **5** с металлической медью и лигандами **1**, **2** в метаноле (схема 2). Комплексы **9**, **10** с производным 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехина **4** удалось получить лишь путем взаимодействия депротонированного соединения **5** с хлоридом меди(II) и лигандами **1–3** (схема 2); реакции с хиноном **6** в этом случае не привели к образованию координационных соединений.

Структура полученных координационных соединений была установлена на основании данных элементного анализа, электронной спектроскопии, а также электрохимического исследования, на основании данных которого была выявлена степень окисления меди в полученных комплексах.



Соединения **7–10** были изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на стеклоуглеродном (СУ) электроде в растворе

ДМФА в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита.

На циклической вольтамперограмме комплексов с пиридилзамещенным бензимидазолом **1** (комплексы **7**, **9**) наблюдаются квазиобратимые пики восстановления, соответствующие редокс-переходу $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, при потенциалах +0.36/+0.51 В (для комплекса **7**, рис. 3, черная линия) или +0.38/+0.50 В (для комплекса **9**). Согласно результатам вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ; рис. 2, красная линия) ток этого редокс-перехода катодный, то есть соответствует восстановлению Cu^{2+} в Cu^+ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что в соединениях **7**, **9** медь находится в состоянии Cu^{2+} , а лиганды **3**, **4** – в пирокатехиновой форме.

В то же время для комплексов с более донорным имидазолилзамещенным бензимидазолом **2** (комплексы **8**, **10**) на вольтамперограмме с ВДЭ при потенциале перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ наблюдается преимущественно анодный ток; это говорит о

том, что этот переход соответствует окислению Cu^+ в Cu^{2+} (рис. 4). Потенциалы перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (+0.39/+0.53 В для комплекса **8**, +0.37/+0.50 В для комплекса **10**) аналогичны наблюдаемым для комплексов **7** и **9**. Таким образом, можно сделать вывод о том, что лиганд **2**, более донорный по сравнению с лигандом **1**, стабилизирует Cu^+ в составе комплекса; координированные лиганды **3**, **4** в этом случае имеют семихиноновую структуру.

На основании полученных данных, комплексам **7–10** можно приписать строение, показанное на рис. 5.

Для комплекса **8** были изучены изменения, наблюдаемые на вольтамперограммах в растворах ДМФА при

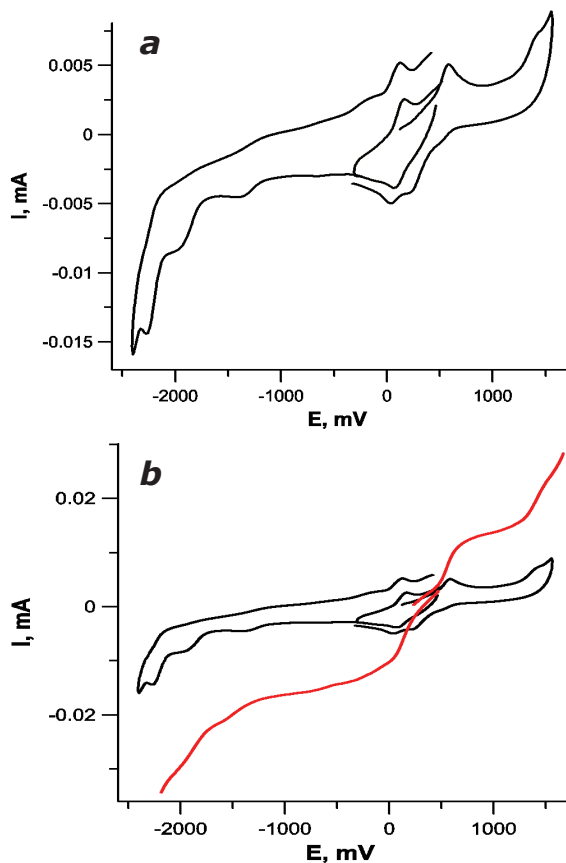


Рис. 3. а – ЦВА раствора соединения **7** в ДМФА, $C=10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 ; б – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **7** в ДМФА.

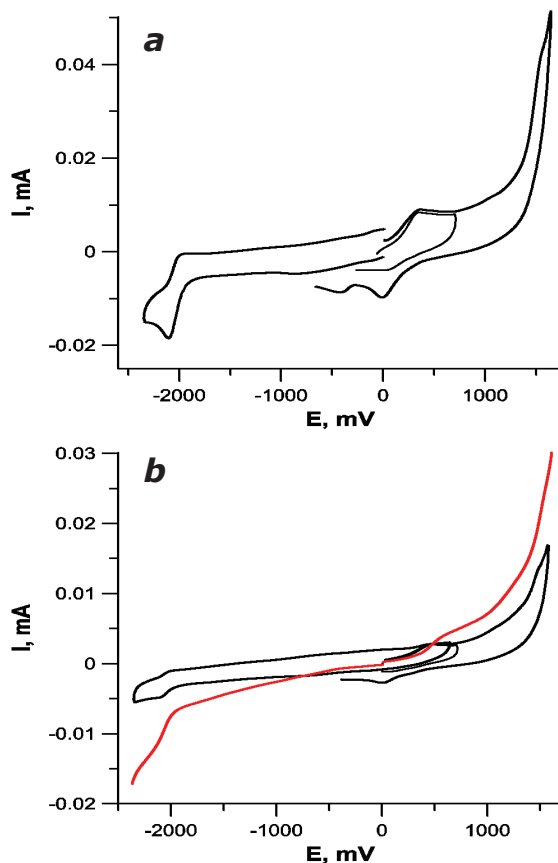


Рис. 4. а – ЦВА раствора соединения **10** в ДМФА, $C=10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 ; б – ЦВА (черная линия) + ВДЭ (красная линия) раствора соединения **10** в ДМФА.

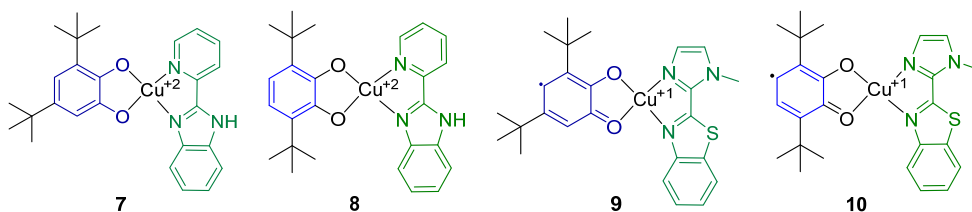


Рис. 5. Структура комплексов **7–10**.

нагревании от 20 до 60 °С. Согласно полученным результатам, при повышении температуры происходит полный переход комплекса из формы, содержащей Cu^{2+} , в Cu^{+} -содержащую форму (на схеме 3 показана валентная таутомерия комплекса **8** при изменении температуры), что проявляется на вольтамперограммах в виде изменения катодного характера тока перехода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ на анодный (рис. 6).

Схема 3

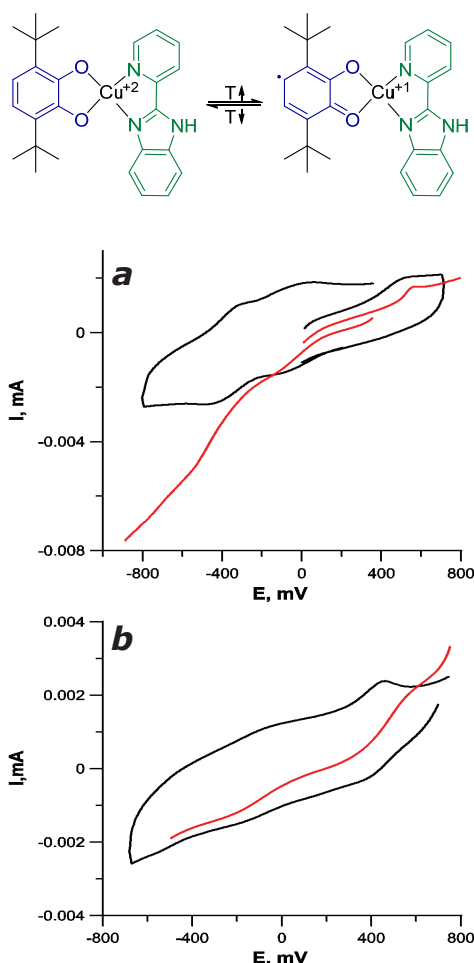


Рис. 6. а – ЦВА (черная линия)+ ВДЭ (красная линия) раствора соединения **8** в ДМФА, $C = 10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 при 20 °С; б – ЦВА (черная линия)+ ВДЭ (красная линия) раствора соединения **12** в ДМФА, $C=10^{-4}$ М, 0.1 М Bu_4NClO_4 при 60 °С.

Экспериментальная часть

Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на приборе Vario MICRO Cube фирмы ELEMENTAR.

Электронные спектры поглощения измеряли на приборе U2900 фир-

мы Hitachi, с рабочим диапазоном длин волн 190–1100 нм в кварцевой кювете фирмы Agilent Technologies с оптическим путем 10 мм. Перед записью каждого спектра осуществлялась запись сигнала фона по чистому растворителю, сигнал фона вычитался спектрофотометром в автоматическом режиме.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье IR200 (TermoNicolet, USA) с разрешением 4 см^{-1} на алмазе.

Электрохимические исследования проводили при 20 °С на потенциостате IPC-2000 с программным комплексом уточнения (разработан в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; автор В.Е. Касаткин, vadim_kasatkin@mail.ru; см. также http://www.expo.ras.ru/base/prod_data.asp?prod_id=4687). В качестве рабочих электродов использовались стеклоглеродные диски диаметром 2 мм, отполированные Al_2O_3 (<10 нм), фоновый электролит 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в ДМФА. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (насыщенный) использовали в качестве электрода сравнения. Потенциалы приведены с учетом iR компенсации. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Образцы растворяли в предварительно дезоксигенированном растворителе.

Синтез [3,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол]меди (7)

Метод А

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (94 мг, 0.42 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (33.6 мг, 0.84 ммоль), затем дигидрат хлорида меди(II) (72 мг, 0.42 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (83 мг, 0.42 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 103 мг (51%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Метод Б

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (94 мг, 0.42 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (83 мг, 0.42 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору добавили порошкообразную металлическую медь (25 мг, 0.40 ммоль) и кипятили до полного растворения порошка меди. По окончании реакции раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 85 мг (43%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Элементный анализ $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{CuN}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено: С% 62.82, Н% 6.29, N% 8.45; найдено: С% 62.37, Н% 6.44, N% 7.98. Электронный спектр (ДМСО, $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 300 (20.1), 335 (21.5). ИК-спектр (см^{-1}): 3 340 (H_2O), 1 460 ($\text{C}=\text{N}$).

Синтез [3,6-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол]меди (8)**Метод А**

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **2** (57 мг, 0.26 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (20.5 мг, 0.52 ммоль), затем дигидрат хлорида меди(II) (44 мг, 0.26 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (50 мг, 0.26 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 62 мг (50%) соединения **8** в виде зеленого порошка.

Метод Б

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **2** (57 мг, 0.26 ммоль) и 2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензоимидазол **1** (50 мг, 0.26 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору добавили порошкообразную металлическую медь (15 мг, 0.25 ммоль) и кипятили до полного растворения порошка меди. По окончании реакции раствор охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 29 мг (28%) соединения **7** в виде темно-зеленого порошка.

Элементный анализ $C_{26}H_{29}CuN_3O_2 \cdot 2H_2O$. Вычислено: С% 60.62, Н% 6.46, N% 8.16; найдено: С% 59.89, Н% 6.63, N% 7.98. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 285 (2.9), 345 (5.1). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N).

Синтез [3,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)бензотиазол]меди (9)

3,5-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **3** (51.6 мг, 0.23 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (18.6 мг, 0.46 ммоль), затем дигидрат хлорида меди (II) (40 мг, 0.23 ммоль) и 2-(N-метилимидазол-2-ил)бензотиазол **2** (50 мг, 0.23 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 46 мг (40%) соединения **9** в виде коричневого порошка.

Элементный анализ $C_{25}H_{29}CuN_3O_2S \cdot H_2O$. Вычислено: С% 58.06, Н% 6.04, N% 8.13; найдено: С% 57.78, Н% 6.24, N% 8.59. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 315 (175.35). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N), 770 (C-S).

Получение [3,6-ди-трет-бутилбензол-1,2-диол-2-(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)бензотиазол]меди (10)

3,6-Ди-трет-бутилбензол-1,2-диол **4** (51.6 мг, 0.23 ммоль) растворили в 10 мл метанола. К полученному раствору при

постоянном перемешивании добавили гидроксид натрия (18.6 мг, 0.46 ммоль), а затем дигидрат хлорида меди (II) (40 мг, 0.23 ммоль). Далее прибавили 2-(N-метилимидазол-2-ил)бензотиазол **2** (50 мг, 0.23 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции осадок отфильтровали, промыли водой и хлороформом и высушили при пониженном давлении на роторном испарителе. В результате было получено 15 мг (13%) соединения **10** в виде черного порошка.

Элементный анализ $C_{25}H_{29}CuN_3O_2S$. Вычислено: С% 60.16, Н% 5.86, N% 8.42; найдено: С% 60.54, Н% 6.22, N% 8.05. Электронный спектр (ДМСО, λ_{max} /нм ($10^{-3} \cdot \epsilon$, л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 310 (82.6). ИК-спектр (см $^{-1}$): 3 340 (H $_2$ O), 1 460 (C=N), 770 (C-S).

Заключение

Таким образом, получены и охарактеризованы четыре новых смешаннолигандных медьсодержащих координационных соединения с органическими лигандами – производными пирокатехина, пиридилбензоимидазола и имидазолилбензотиазола. На основе проведенных электрохимических исследований сделан вывод, что степень окисления меди в образующихся смешаннолигандных комплексах с ди-трет-бутил-пирокатехинами и 2-гетарилбензозолами не зависит от заместителей в пирокатехиновом лиганде, а определяется природой бензозольного лиганда. В случае электронодефицитного пиридинсодержащего лиганда при комнатной температуре образующиеся комплексы содержат Cu $^{2+}$, в то время как в случае более электронодонорного имидазолсодержащего лиганда комплексы существуют в Cu $^{+}$ -содержащей форме.

На примере одного из полученных соединений (комплекс **8**) была продемонстрирована возможность температурнозависимой валентной таутомерии.

Литература

1. G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont
Inorg. Chem., 2001, **40**, 5653. DOI: 10.1021/ic010373g.
2. O.-S. Jung, C. G. Pierpont
Inorg. Chem., 1994, **33**, 2227. DOI: 10.1021/ic00088a027.
3. D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont
Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, 2004, **234**, 63. DOI: 10.1007/b95413.
4. A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei
Inorg. Chem., 1998, **37**, 3419. DOI: 10.1021/ic971083w.
5. H. Ohtsu, K. Tanaka
Angew. Chem. Int. Ed., 2004, **43**, 6301. DOI: 10.1002/anie.200460023.
6. N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R.J. Butcher, P. Banerjee
Inorg. Chem., 2004, **43**, 5908. DOI: 10.1021/ic049579i.
7. C. Drouz, M. Vlasou, A.D. Keramidas
Dalton Trans., 2013, **42**, 11831. DOI: 10.1039/C3DT50619C.
8. K.P. Butin, E.K. Beloglazkina, N.V. Zyk
Russ. Chem. Rev., 2005, **74**, 531. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000977.
9. C.G. Pierpont, A.S. Attia
Collect. Czech. Chem. Commun., 2001, **66**, 33. DOI: 10.1135/cccc20010033.
10. G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklár, C.W. Lange, C.G. Pierpont
Inorg. Chem., 1994, **33**, 2041. DOI: 10.1021/ic00087a047.
11. F. Zhao, W. Wang, W. Lu, L. Xu, Sh. Yang, X.-M. Ca, M. Zhou, M. Lei, M. Ma, H.-J. Xu, F. Cao
Eur. J. Med. Chem., 2018, **146**, 451. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.01.041.
12. D. Dooley, M. McGuire, D. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, P.F. Knowles
Nature, 1991, **349**, 262. DOI: 10.1038/349262a0.
13. E.S. Barskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Mazhuga, I.V. Yudin, N.V. Zyk
Russ. Chem. Bull., 2015, **64**, 1975. DOI: 10.1007/s11172-015-1103-3.
14. E.S. Barskaya, V.V. Shorokhov, A.V. Rzhetsky, A.D. Khudyakov, I.V. Yudin, V.A. Tafeenko, N.V. Zyk, E.K. Beloglazkina
Russ. Chem. Bull., 2019, **68**, 638. DOI: 10.1007/s11172-019-2468-5.
15. T.M. Khomenko, O.V. Salomatina, S.Yu. Kurbakova, I.V. Il'ina, K.P. Volcho, N.I. Komarova, D.V. Korchagina, N.F. Salakhutdinov, A.G. Tolstikov
Russ. J. Org. Chem., 2006, **42**, 1653. DOI: 10.1134/S1070428006110091.

English

Mixed-Ligand Coordination Compounds of Copper with Pyrocatechol Derivatives and 2-Hetarylbenzimidazoles*

Elena S. Barskaya

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
elenakovaleva2010@gmail.com

Elena K. Beloglazkina

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
beloglazki@mail.ru

Anna A. Moiseeva

Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
moiseeva.1955@mail.ru

Abstract

Four new mixed-ligand copper-containing coordination compounds were synthesized, with the organic ligands, one of which (O,O-ligand) is bis-*tert*-butyl-substituted pyrocatechol, and the second (N,N-ligand) is 2-pyridylbenzimidazole or 2-imidazolylbenzothiazole. The structure of the obtained complexes was established based on the data of elemental analysis, electron spectroscopy, and electrochemical studies using cyclic voltammetry and rotating disk electrode voltammetry. It was shown that the resulting complexes with 2-pyridylbenzimidazole ligand contain Cu²⁺, and complexes with 2-imidazolylbenzothiazole contain Cu⁺.

Keywords: copper complexes, pyrocatechols, 2-pyridylbenzimidazole, 2-imidazolylbenzothiazole.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08007).

Images & Schemes

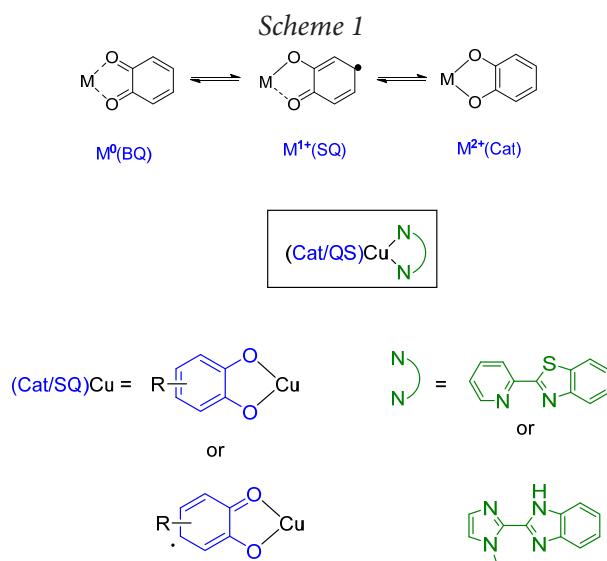


Fig. 1. General structure of the synthesized complexes.

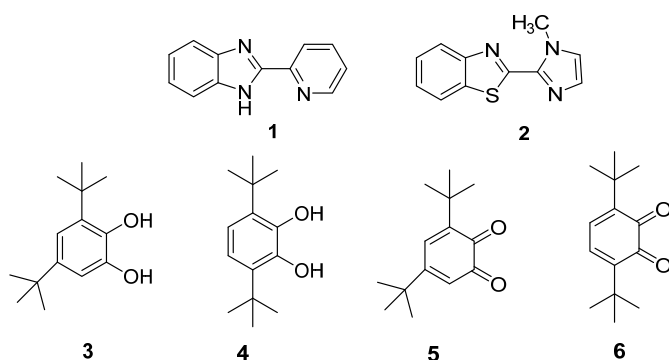


Fig. 2. Studied organic ligands.

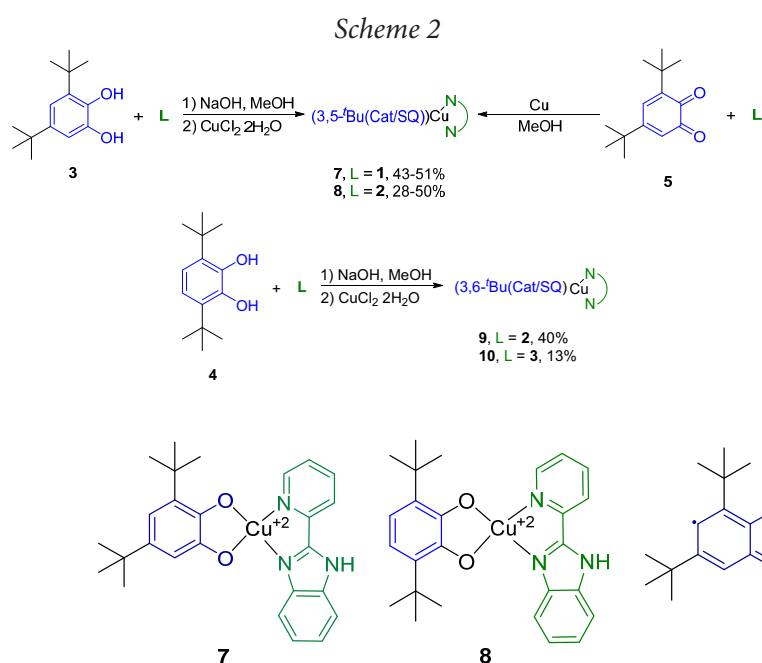


Fig. 5. Structures of complexes 7–10.

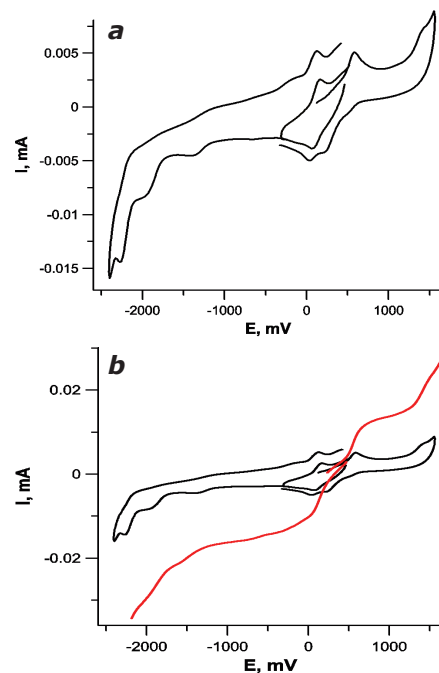


Fig. 3. *a* – CV of compound 7 solution in DMF, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 ; *b* – CV (black line) + RDE (red line) of compound 7 solution in DMF.

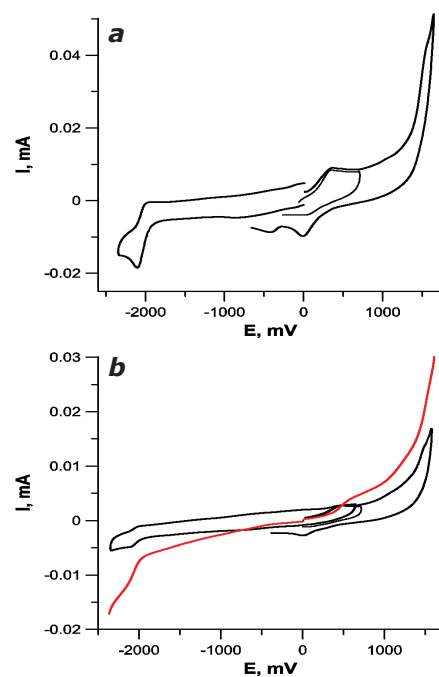


Fig. 4. *a* – CV of compound 10 solution in DMF, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 ; *b* – CV (black line) + RDE (red line) of compound 10 solution in DMF.

Scheme 3

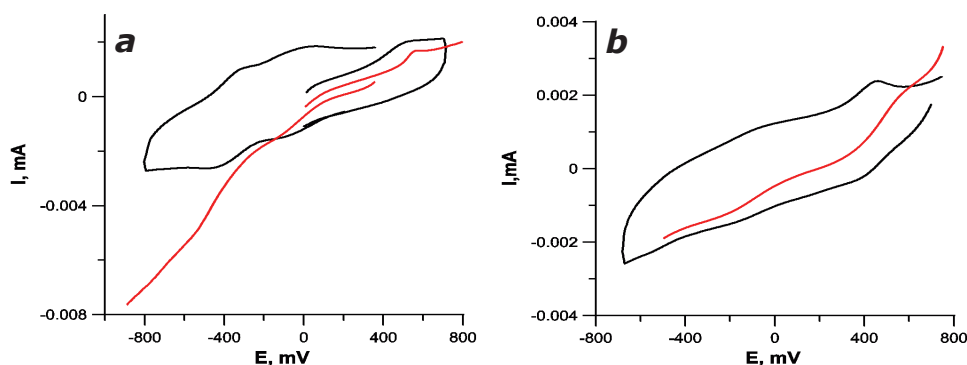
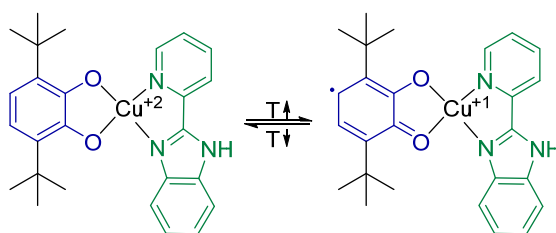


Fig. 6. a – CV (black line)+ RDE (red line) of compound 8 DMF solution, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 at 20 °C. b – CV (black line)+ RDE (red line) of compound 8 DMF solution, $C=10^{-4}$ M, 0.1 M Bu_4NClO_4 at 60 °C.

References

1. G. Speier, Z. Tyeklar, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5653. DOI: 10.1021/ic010373g.
2. O.-S. Jung, C. G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2227. DOI: 10.1021/ic00088a027.
3. D.N. Hendrickson, C.G. Pierpont *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, 2004, **234**, 63. DOI: 10.1007/b95413.
4. A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3419. DOI: 10.1021/ic971083w.
5. H. Ohtsu, K. Tanaka *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6301. DOI: 10.1002/anie.200460023.
6. N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R.J. Butcher, P. Banerjee *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5908. DOI: 10.1021/ic049579i.
7. C. Drouz, M. Vlasίου, A.D. Keramidias *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 11831. DOI: 10.1039/C3DT50619C.
8. K.P. Butin, E.K. Beloglazkin, N.V. Zyk *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 531. DOI: 10.1070/RC2005v074n06ABEH000977.
9. C.G. Pierpont, A.S. Attia *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 2001, **66**, 33. DOI: 10.1135/cccc20010033.
10. G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C.W. Lange, C.G. Pierpont *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2041. DOI: 10.1021/ic00087a047.
11. F. Zhao, W. Wang, W. Lu, L. Xu, Sh. Yang, X.-M. Ca, M. Zhou, M. Lei, M. Ma, H.-J. Xu, F. Cao *Eur. J. Med. Chem.*, 2018, **146**, 451. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.01.041.
12. D. Dooley, M. McGuirl, D. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, P.F. Knowles *Nature*, 1991, **349**, 262. DOI: 10.1038/349262a0.
13. E.S. Barskaya, E.K. Beloglazkina, A.G. Mazhuga, I.V. Yudin, N.V. Zyk *Russ. Chem. Bull.*, 2015, **64**, 1975. DOI: 10.1007/s11172-015-1103-3.
14. E.S. Barskaya, V.V. Shorokhov, A.V. Rzhetsky, A.D. Khudyakov, I.V. Yudin, V.A. Tafeenko, N.V. Zyk, E.K. Beloglazkina *Russ. Chem. Bull.*, 2019, **68**, 638. DOI: 10.1007/s11172-019-2468-5.
15. T.M. Khomenko, O.V. Salomatina, S.Yu. Kurbakova, I.V. Il'ina, K.P. Volcho, N.I. Komarova, D.V. Korchagina, N.F. Salakhutdinov, A.G. Tolstikov *Russ. J. Org. Chem.*, 2006, **42**, 1653. DOI: 10.1134/S1070428006110091.