

Строение двойной комплексной соли $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ с тетраядерным катионом*

Г.В. Романенко, О.В. Кузнецова, А.С. Богомяков

В ходе разработки синтеза многоядерных гетероспиновых координационных соединений с редокс-активными лигандами получена двойная комплексная соль $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ (hfac – гексафторацетилацетонат, Q – 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон), особенностью строения которой является присутствие hfac-лигандов, как в катионном, так и анионном структурных фрагментах, и наличие уникального тетраядерного катиона. Образование двойной комплексной соли представляет собой результат редокс-реакции семихинолята кобальта $\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})_3$ с восстановлением $\text{Co}(\text{III})$ до $\text{Co}(\text{II})$ и окислением SQ до хинона Q. Показано, что при прямом взаимодействии $\text{Co}(\text{hfac})_2$ с $\text{Na}(\text{hfac})$ и 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном Q образуется разнометальный комплекс $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$, строение двух полиморфных модификаций которого установлено методом рентгеноструктурного анализа.

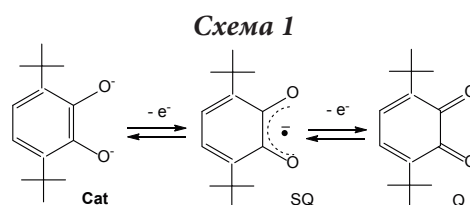
Ключевые слова: натрий, кобальт, гексафторацетилацетонат, 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинон, окислительно-восстановительные реакции, семихинолят.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08005).

Введение

Активное развитие исследований в области функциональных органических и металлоорганических редокс-активных систем связано с их высокой перспективностью для понимания особенностей химического взаимодействия молекул и/или ионов, находящихся в разном окислительном состоянии. При этом фундаментальный аспект данных исследований обуславливается важностью данных систем для практических приложений – для разработки органических (или насыщенных органическими компонентами) полевых транзисторов, перезаряжаемых эластичных источников тока, элементов фотоэлектрических устройств и магнитоактивных соединений, а также при изучении биохимических процессов [1–6].

Редокс-активные системы на основе координационных соединений переходных металлов с пространственно затрудненными производными 3,5- или 3,6-дитретбутил-*o*-бензохинонов привлекают наибольшее внимание благодаря необычному сочетанию свойств. *O*-хиноны, способны существовать в разных редокс-активных формах – катехолатной (Cat), семихинолятной (SQ) и хинонной (Q), и в сочетании с редокс-активными ионами металлов способны демонстрировать эффекты валентного таутомеризма, спиновых переходов, что делает их перспективными объектами для разработки устройств спинтроники [7–11].

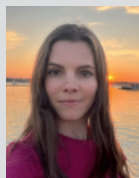


Восстановление *o*-хинонов до семихинолятов и далее до соответствующих катехолатов происходит довольно легко и сопровождается значительным изменением окраски, что обуславливает их использование в качестве эффективного индикатора редокс-процессов [12, 13]. С точки зрения синтетической химии, возможность существования пространственно-затрудненных производных *o*-бензохинона в разных окислительных состояниях открывает дополнительные возможности при разработке подходов к получению многоспиновых соединений, молекулярных магнетиков и функциональных материалов.

Синтез комплексов переходных металлов с производными *o*-бензо-



РОМАНЕНКО
 Галина Владиславовна
 Институт «Международный
 томографический центр»
 СО РАН



КУЗНЕЦОВА
 Ольга Васильевна
 Институт «Международный
 томографический центр»
 СО РАН



БОГОМЯКОВ
 Артем Степанович
 Институт
 «Международный
 томографический центр»
 СО РАН

хинона, способных к проявлению валентной таутомерии, часто осложняется тем, что хиноны достаточно слабые доноры. Было показано, что использование в синтезе акцепторных матриц, среди которых наиболее распространенными являются гексафторацетилацетонаты металлов $[M(hfac)_2]$, позволяет получать комплексы с *o*-хинонами. Так, при взаимодействии гексафторацетилацетоната $Co(II)$ с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном (Q) в сухой инертной атмосфере закрытой камеры был получен разнолигандный моноядерный комплекс $[Co^{II}(hfac)_2(Q)]$, тогда как на воздухе в твердую фазу выделяются кристаллы комплексов $[Co^{II}(hfac)_2(H_2O)_2] \cdot (Q)$ с координированными молекулами воды [14].

Неожиданным оказалось, что при использовании другого набора исходных реагентов – семихинолята $Co(III)$ – $Co(SQ)_3$ и $Co(hfac)_2(H_2O)_2$ в обычных условиях образовывался мелкокристаллический продукт, нерастворимый в неполярных растворителях. Его удалось перевести в раствор с использованием метанола и NaOH. Последующая перекристаллизация образовавшегося осадка привела к получению смеси кристаллических продуктов, в которой среди очень мелких сростков кристаллов удалось выделить темно-красные объемные кристаллы $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ и черные кристаллы хинона Q.

Образование двойной комплексной соли $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ представляет собой результат редокс-реакции семихинолята кобальта $Co^{III}(SQ)_3$ с восстановлением $Co(III)$ до $Co(II)$ и окислением SQ до хинона Q. Особенностью строения данного соединения служит присутствие *hfac*-лигандов как в катионном, так и анионном структурных фрагментах и образование уникального тетраядерного катиона. То, что семихиноляты щелочных металлов образуют многоядерные молекулярные соединения и могут образовывать разнометалльные соединения с лантани-

дами, было показано нами ранее [15, 16]. Но информация об индивидуальных многоядерных соединений *s*-металлов с хиноном или подобных фрагментах в составе более сложных соединений в Кембриджской базе структурных данных по состоянию на конец 2023 г. отсутствует [17].

По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ образован моноядерными анионами $[Co(hfac)_3]^-$ и двухзарядными катионами $[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$. Окружение атома Co в анионе – незначительно искаженный октаэдр с расстояниями $Co-O$ 2.057(2)–2.085(2) Å, причем он имеет псевдосимметрию оси второго порядка C_2 , проходящей через атом металла и центральный атом C одного из лигандов *hfac* (рис. 1).

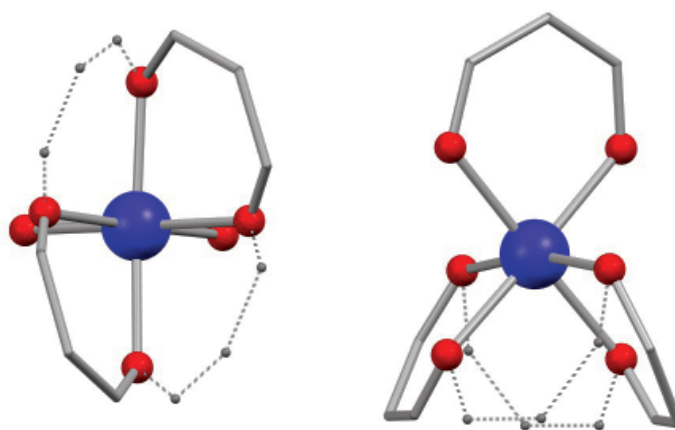


Рис. 1. Окружение атома металла в анионе $[Co(hfac)_3]^-$. Атом Co показан темно-синим цветом, O – красным, углеродный скелет – серым; пунктиром показано второе положение хелатных циклов *hfac*-лигандов; CF_3 группы удалены.

Таблица 1. Значения основных длин связей (Å) в структурных фрагментах $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
$[Co(hfac)_3]^-$			
Co—O(6)	2.057(2)	Co—O(8)	2.045(2)
Co—O(7)	2.084(2)	Co—O(4)	2.060(2)
Co—O(5)	2.054(2)	Co—O(3)	2.085(2)
$[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$			
Na(1)—O(1A)	2.351(2)	Na(2)—O(16A)	2.365(2)
Na(1)—O(2')	2.404(2)	Na(2)—O(1C)	2.374(2)
Na(1)—O(1)	2.412(2)	Na(2)—O(16C)	2.457(2)
Na(1)—O(16B)	2.451(2)	Na(2)—O(1)	2.470(2)
Na(1)—O(1B)	2.452(2)	Na(2)—O(2')	2.510(2)
		Na(2)—O(1')	2.518(2)
		Na(2)—O(2)	2.532(2)
Q			
Связь	A	B	C
O1—C2	1.215(3)	1.219(3)	1.214(3)
C15—O16	1.217(3)	1.215(3)	1.223(3)
C2—C3	1.460(4)	1.470(3)	1.468(4)
C2A—C15	1.561(4)	1.551(3)	1.559(4)
C3—C8	1.337(4)	1.332(4)	1.329(4)
C8—C9	1.442(4)	1.453(4)	1.448(4)
C9—C10	1.336(4)	1.325(4)	1.338(4)
C10—C15	1.463(4)	1.468(4)	1.449(3)

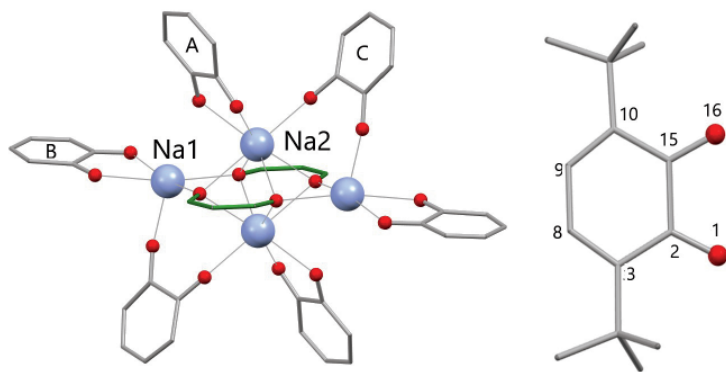


Рис. 2. Окружение атома металла в катионе $[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$. Здесь и далее: атом Na показан светло-голубым цветом, O – красным, углеродный скелет – серым; зеленым цветом выделены hfac-лиганды; CF_3 и 'Ви' группы удалены. Справа – нумерация атомов в молекулах хинонов Q.

В centrosymmetric тетраэдрическом катионе $[Na_4(hfac)_2Q_6]^{2+}$ два кристаллографически независимых атома Na имеют различное окружение: у Na1 это квадратная пирамида из двух атомов O_{hfac} и трех O_Q ($Na1-O$ 2.351(2)–2.452(2) Å), у Na2 – семирешетчатая из трех O_Q (2.365(2)–2.457(2) Å) и 4 атомов O_{hfac} , образующих нижнюю квадратную грань полиэдра (2.470(2)–2.532(2) Å). Расстояния $Na...Na$ заметно различаются и равны для $Na1...Na2$ 3.606(1) и 3.716(1) Å, $Na2...Na2$ 2.965(2) Å. Значения длин связей C–O в трех независимых хинонах (A, B, C), находящиеся в интервале 1.214(3)–1.223(3) Å, и «хиноновое» распределение длин связей C–C в цикле (табл. 1, схема нумерации атомов приведена на рис. 2) близки к соответствующим значениям в других соединениях с Q [17, 18]. То, что хиноны A и B образуют с Na1 и Na2 хелатные циклы, а C – выполняет мостиковую функцию, не влияет на значения длин связей в этих молекулах.

В кристалле каждый катион окружен шестью анионами (рис. 3), между ними отсутствуют контакты с межатомными расстояниями, меньшими, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

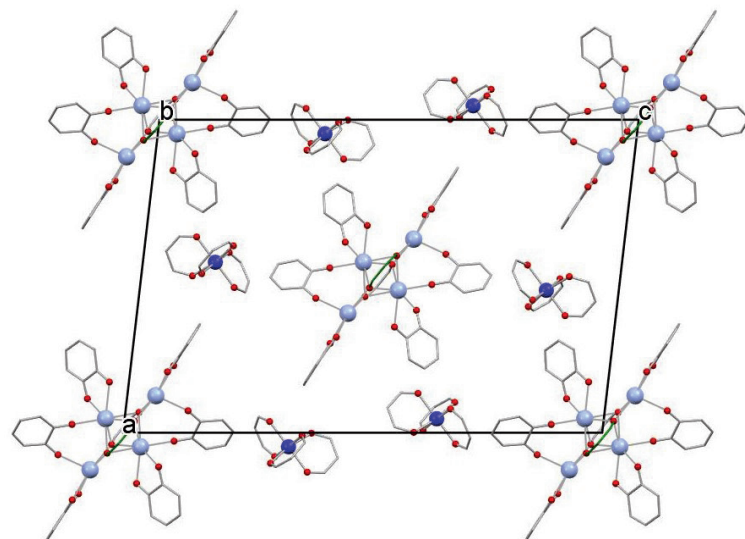


Рис. 3. Упаковка структурных фрагментов в кристалле.

При попытке получить $[Na_4(hfac)_2Q_6][Co(hfac)_3]_2$ встречным синтезом, с использованием соответствующих мольных соотношения компонентов – $Co(hfac)_2/Na(hfac)/Q = 2/4/6$, были получены две полиморфные модификации разнометалльного комплекса $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ (рис. 4). В их молекулах хиноны связаны только с атомами Na ($Na-O$ 3.356–2.563 Å), а hfac координированы атомами Co ($Co-O$ 2.045–2.076 Å). Причем два hfac-лиганда выполняют мостиково-циклическую функцию, связывая фрагмент $\{NaQ_2\}$ с $\{Co(hfac)_3\}$. Различие между молекулами $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ -I и

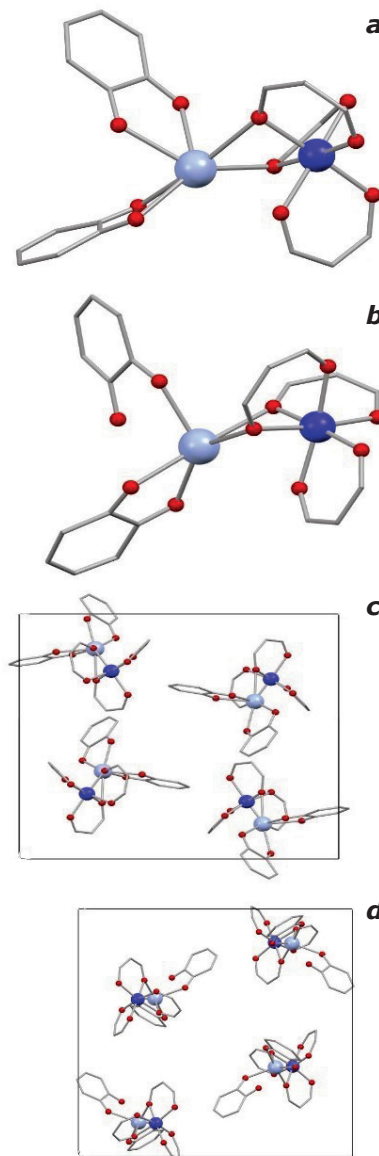


Рис. 4. Структура молекул $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ -I (a) и $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ -II (b); фрагменты кристаллических структур $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ -I (c) и $[NaCo(hfac)_3Q_2]$ -II (d).

II заключается в окружении атомов Na: в $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I оно формируется шестью атомами O, а в $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II – пятью, что приводит к различной упаковке молекул в кристаллах (рис. 4).

Таким образом, в результате реакции с участием молекул, содержащих редокс-активные компоненты, получены ионный комплекс с необычным тетраядерным катионом и две полиморфные модификации разнометалльного комплекса $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$, методом РСА установлено их строение.

Экспериментальная часть

Синтез $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$

При комнатной температуре смесь $\text{Co}(\text{SQ})_3$ (0.1 г, 0.14 ммоль) и $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (0.07 г, 0.14 ммоль) растворяли в 8 мл CH_2Cl_2 в ультразвуковой бане. Затем профильтровывали и добавляли 2 мл гептана. В течение 5 суток кристаллизовался продукт в виде сростков кристаллов, не пригодных для РСА, который отфильтровывали и сушили током воздуха, а затем растворяли в 5 мл метанола и добавляли при перемешивании раствор NaOH (0.006 г, 0.14 ммоль) в 1 мл метанола. Реакционную смесь упаривали досуха и перекристаллизовывали из 3 мл CH_2Cl_2 с добавлением 2 мл гептана. В образовавшейся через четверо суток смеси продуктов среди очень мелких сростков кристаллов удалось выделить темно-красные объемные кристаллы $[\text{Co}(\text{hfac})_3]_2[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6]$ и черные кристаллы хинона Q.

Попытка получения $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ встречным

синтезом, с использованием соответствующих мольных соотношений компонентов – $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Na}(\text{hfac})/\text{Q} = 2/4/6/$ привела к образованию двух полиморфных модификаций разнометалльного комплекса $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$. При проведении реакции в смеси растворителей $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_7\text{H}_{16}$ в виде объемных кристаллов красного цвета была получена модификация $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I (выход 95%), а из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{C}_7\text{H}_{16}$ был выделена смесь кристаллов $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I и оранжевых пластинчатых кристаллов $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II.

Рентгеноструктурное исследование

Массивы отражений от монокристаллов получены на дифрактометре SMART APEX II (Bruker AXS) (Mo K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), поглощение учитывалось по программе Bruker SADABS (версия 2.10) [19]. Структуры решены прямыми методами, уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов H рассчитаны геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты по решению и уточнению структур проводился по программам комплекса SHELX [20]. Все структуры опубликованы в Кембриджской базе структурных данных, и информация о них может быть получена по запросу http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

$[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$: $M.B. = 3188.08$, $T = 296\text{K}$, Mo K α , пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 20.8095(4)$, $b = 11.6113(2)$, $c = 31.7190(6) \text{ \AA}$, $\beta = 96.6590(10)^\circ$, $V = 7612.4(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1.391 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 28.276^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 64 867/18 700, $R_{\text{int}} = 0.0395$, $7464 I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 1235$, $GOOF = 0.969$, $R1 = 0.0527$, $wR2 = 0.1166$; CCDC 2348860. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p8.

$[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -I: $M.B. = 1143.69$, $T = 296\text{K}$, Mo K α , пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 15.1791(3)$, $b = 19.4684(5)$, $c = 18.8637(5) \text{ \AA}$, $\beta = 101.707(2)^\circ$, $V = 5458.5(2) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1.392 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 27.103^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 46 192/11 931, $R_{\text{int}} = 0.0538$, $5176 I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 681$, $GOOF = 1.015$, $R1 = 0.0633$, $wR2 = 0.1704$; CCDC 2350829. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p9.

$[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ -II: $M.B. = 1143.69$, $T = 296\text{K}$, Mo K α , пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 13.5085(6)$, $b = 19.7412(9)$, $c = 19.8410(10) \text{ \AA}$, $\beta = 90.049(3)^\circ$, $V = 5291.1(4) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{calc}} = 1.436 \text{ г/см}^3$, $\theta_{\text{max}} = 26.372^\circ$, I_{hkl} (изм./независ.) 44 903/10 764, $R_{\text{int}} = 0.1396$, $3340 I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$, $N_{\text{par}} = 688$, $GOOF = 0.891$, $R1 = 0.0570$, $wR2 = 0.1021$; CCDC 2350830. DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc2jv5p7.

Литература

1. K. Chakarawet, T.D. Harris, J.R. Long *Chem. Sci.*, 2020, 11, 8196. DOI: 10.1039/D0SC03078C.
2. A. Mizuno, R. Matsuoka, T. Mibu, T. Kusamoto *Chem. Rev.*, 2024, 124(3), 1034. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00613.
3. D.M. D'Alessandro *Chem. Commun.*, 2016, 52, 8957. DOI: 10.1039/C6CC00805D.
4. J.S. Miller, K.S. Min *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 262. DOI: 10.1002/anie.200705138.
5. J.F. Allen, W. Martin *Nature*, 2007, 445, 610. DOI: 10.1038/445610a.
6. *Redox Biochemistry*, Ed. R. Banerjee, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2007, 317 pp. DOI: 10.1002/9780470177334.

7. J. Chen, J. Yang, M. Yadav, D.A. Shultz, M.L. Kirk
Inorg. Chem., 2023, **62**(2), 739.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02903.
8. F.E. Salvador, J.O. Barajas, W.-Y. Gao
Inorg. Chem., 2023, **62**(8), 3333.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04019.
9. E.J. Son, J.H. Kim, K. Kim, C.B. Park
J. Mater. Chem. A, 2016, **4**, 11179.
DOI: 10.1039/C6TA03123D.
10. A. Moledo Vicente Guedes, L. Sodr  de Abreu,
I.A.V. Maldonado, W.S. Fernandes, T.M. Cardozo,
R.A. All o Cassaro, M. Scarpellini, G. Poneti
RSC Adv., 2023, **13**, 20050. DOI: 10.1039/D3RA03235C.
11. F.Z. M. Zahir, M.A. Hay, J.T. Janetzki, R.W. Gable, L. Goerigk,
C. Boskovic
Chem. Sci., 2024, **15**, 5694. DOI: 10.1039/D3SC04493A.
12. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova,
E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov
Inorg. Chem., 2011, **50**(10), 4307.
DOI: 10.1021/ic1022483.
13. V.I. Ovcharenko, E.V. Gorelik, S.V. Fokin, G.V. Romanenko,
V.N. Ikorskii, A.V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov
J. Am. Chem. Soc., 2007, **129**(34), 10512.
DOI: 10.1021/ja072463b.
14. S.V. Fokin, E.Y. Fursova, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov,
V.A. Morozov, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko
J. Struct. Chem., 2020, **61**(4), 541.
DOI: 10.1134/S002247662004006X.
15. S.V. Fokin, G.A. Letyagin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov,
M.V. Petrova, V.A. Morozov, V.I. Ovcharenko
Russ. Chem. Bull., 2018, **67**(1), 61.
DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2.
16. G.V. Romanenko, S.V. Fokin, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov,
V.I. Ovcharenko
J. Struct. Chem., 2019, **60**(7), 1091.
DOI: 10.1134/S0022476619070102.
17. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward
Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 2016,
72, 171.
DOI: 10.1107/S2052520616003954.
18. S.N. Brown
Inorg. Chem., 2012, **51**(3), 1251. DOI: 10.1021/ic202764j.
19. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke
J. Appl. Crystallogr., 2015, **48**(1), 3.
DOI: 10.1107/S1600576714022985.
20. G.M. Sheldrick
Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem., 2015, **71**(1), 3.
DOI: 10.1107/S2053229614024218.

English

Structure of the Double Complex Salt $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$ with a Tetranuclear Cation*

Galina V. Romanenko

The Institute International Tomography Center, SB RAS
 3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
 romanenko@tomo.nsc.ru

Artem S. Bogomyakov

The Institute International Tomography Center, SB RAS
 3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
 bus@tomo.nsc.ru

Olga V. Kuznetsova

The Institute International Tomography Center, SB RAS
 3A Institutskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia
 olya@tomo.nsc.ru

Abstract

In the course of developing the synthesis of multinuclear heterospin coordination compounds with redox-active ligands, a double complex salt $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$, where hfac is hexafluoroacetylacetonate and Q is 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone, was obtained. The structural feature of this salt is the presence of hfac ligands in both the cationic and anionic structural fragments, and the presence of a unique tetranuclear cation. The formation of a double complex salt is the result of the redox reaction of cobalt semiquinonate $\text{Co}^{\text{III}}(\text{SQ})_3$ with the reduction of Co(III) to Co(II) and the oxidation of semiquinonate SQ anion to quinone Q. It has been shown that in the direct interaction of $\text{Co}(\text{hfac})_2$ with $\text{Na}(\text{hfac})$ and Q a heterometal complex $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]$ is formed, the structure of two polymorphic modifications of which was determined by single crystal XRD.

Keywords: sodium, cobalt, hexafluoroacetylacetonate, 3,6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone, redox reactions, semiquinonate

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08005).

Images & Tables ●

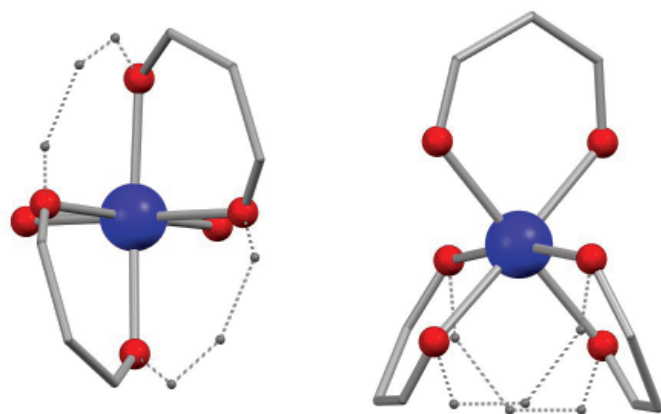


Fig. 1. Environment of a metal atom in the anion $[\text{Co}(\text{hfac})_3]^-$. The Co atom is shown in dark blue, the O atom in red, and the carbon skeleton in gray; the dotted line shows the second position of the chelate rings of hfac ligands; CF_3 groups are removed.

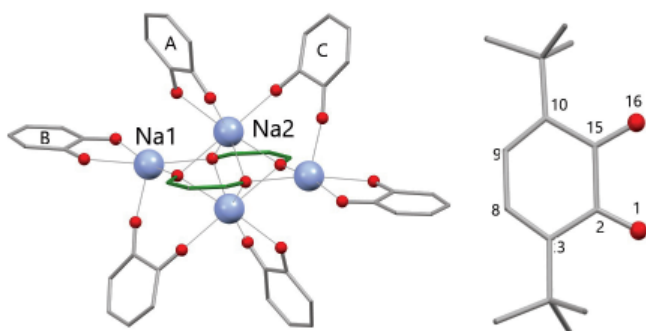


Fig. 2. Environment of metal atoms in the cation $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}]^{2+}$ and the numbering of atoms in the molecules of quinones Q. Here and below: the Na atom is shown in light blue, the O atom is shown in red, the carbon skeleton is shown in gray; hfac ligands are highlighted in green; CF_3 and 'Bu groups are removed.

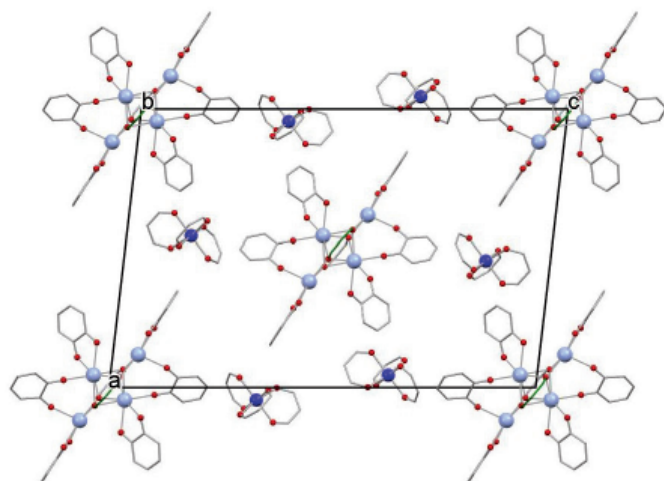
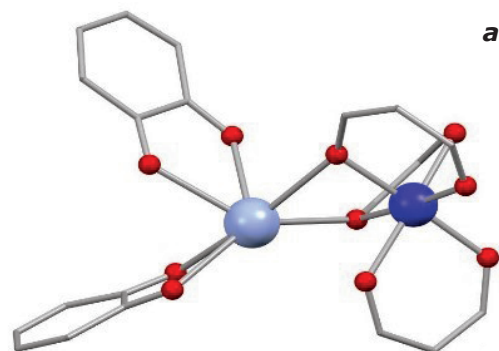
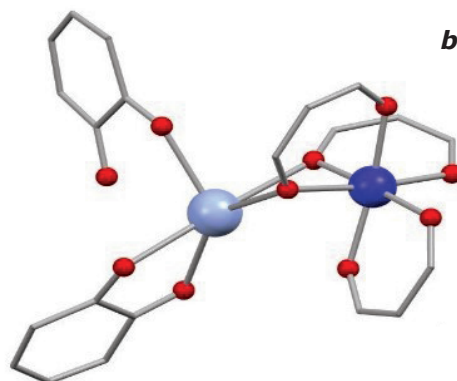


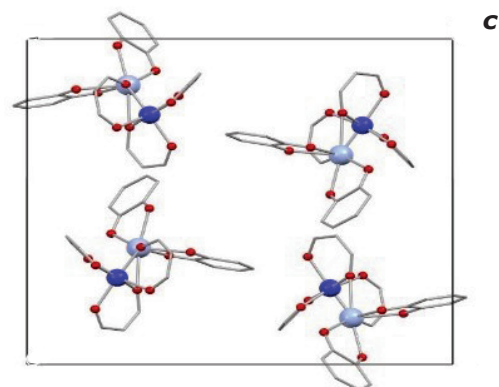
Fig. 3. Packing of structural fragments in $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$.



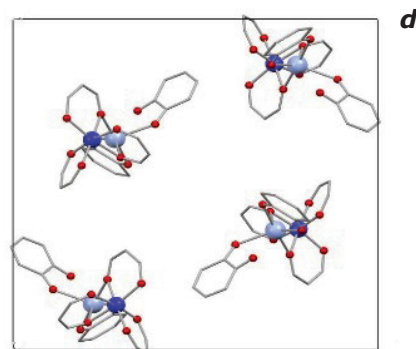
a



b



c



d

Fig. 4. Structure of $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-I}$ (a) u $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-II}$ (b) molecules and the fragments of crystal structures of $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-I}$ (c) and $[\text{NaCo}(\text{hfac})_3\text{Q}_2]\text{-II}$ (d).

Table 1. Values of the main lengths of the chemical bonds (Å) in the structural fragments $[\text{Na}_4(\text{hfac})_2\text{Q}_6][\text{Co}(\text{hfac})_3]_2$

Chemical bond	d	Chemical bond	d
[Co(hfac)₃]			
Co—O(6)	2.057(2)	Co—O(8)	2.045(2)
Co—O(7)	2.084(2)	Co—O(4)	2.060(2)
Co—O(5)	2.054(2)	Co—O(3)	2.085(2)
[Na₄(hfac)₂Q₆]²⁺			
Na(1)—O(1A)	2.351(2)	Na(2)—O(16A)	2.365(2)
Na(1)—O(2')	2.404(2)	Na(2)—O(1C)	2.374(2)
Na(1)—O(1)	2.412(2)	Na(2)—O(16C)	2.457(2)
Na(1)—O(16B)	2.451(2)	Na(2)—O(1)	2.470(2)
Na(1)—O(1B)	2.452(2)	Na(2)—O(2')	2.510(2)
		Na(2)—O(1')	2.518(2)
		Na(2)—O(2)	2.532(2)
Q			
Chemical bond	A	B	C
O1—C2	1.215(3)	1.219(3)	1.214(3)
C15—O16	1.217(3)	1.215(3)	1.223(3)
C2—C3	1.460(4)	1.470(3)	1.468(4)
C2A—C15	1.561(4)	1.551(3)	1.559(4)
C3—C8	1.337(4)	1.332(4)	1.329(4)
C8—C9	1.442(4)	1.453(4)	1.448(4)
C9—C10	1.336(4)	1.325(4)	1.338(4)
C10—C15	1.463(4)	1.468(4)	1.449(3)

References

1. K. Chakarawet, T.D. Harris, J.R. Long *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 8196. DOI: 10.1039/D0SC03078C.
2. A. Mizuno, R. Matsuoka, T. Mibu, T. Kusamoto *Chem. Rev.*, 2024, **124**(3), 1034. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00613.
3. D.M. D'Alessandro *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8957. DOI: 10.1039/C6CC00805D.
4. J.S. Miller, K.S. Min *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2009, **48**, 262. DOI: 10.1002/anie.200705138.
5. J.F. Allen, W. Martin *Nature*, 2007, **445**, 610. DOI: 10.1038/445610a.
6. *Redox Biochemistry*, Ed. R. Banerjee, USA, NJ, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2007, 317 pp. DOI: 10.1002/9780470177334.
7. J. Chen, J. Yang, M. Yadav, D.A. Shultz, M.L. Kirk *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(2), 739. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02903.
8. F.E. Salvador, J.O. Barajas, W.-Y. Gao *Inorg. Chem.*, 2023, **62**(8), 3333. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04019.
9. E.J. Son, J.H. Kim, K. Kim, C.B. Park *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 11179. DOI: 10.1039/C6TA03123D.
10. A. Moledo Vicente Guedes, L. Sodr  de Abreu, I.A.V. Maldonado, W.S. Fernandes, T.M. Cardozo, R.A. All o Cassaro, M. Scarpellini, G. Poneti *RSC Adv.*, 2023, **13**, 20050. DOI: 10.1039/D3RA03235C.
11. F.Z. M. Zahir, M.A. Hay, J.T. Janetzki, R.W. Gable, L. Goerigk, C. Boskovic *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 5694. DOI: 10.1039/D3SC04493A.
12. V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Y. Fursova, O.V. Kuznetsova, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov *Inorg. Chem.*, 2011, **50**(10), 4307. DOI: 10.1021/ic1022483.
13. V.I. Ovcharenko, E. V. Gorelik, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, V.N. Ikorskii, A. V. Krashilina, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(34), 10512. DOI: 10.1021/ja072463b.
14. S.V. Fokin, E.Y. Fursova, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov, V.A. Morozov, G.V. Romanenko, V.I. Ovcharenko *J. Struct. Chem.*, 2020, **61**(4), 541. DOI: 10.1134/S002247662004006X.
15. S.V. Fokin, G.A. Letyagin, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov, M.V. Petrova, V.A. Morozov, V.I. Ovcharenko *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67**(1), 61. DOI: 10.1007/s11172-018-2038-2.
16. G.V. Romanenko, S.V. Fokin, G.A. Letyagin, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko *J. Struct. Chem.*, 2019, **60**(7), 1091. DOI: 10.1134/S0022476619070102.
17. C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
18. S.N. Brown *Inorg. Chem.*, 2012, **51**(3), 1251. DOI: 10.1021/ic202764j.
19. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, **48**(1), 3. DOI: 10.1107/S1600576714022985.
20. G.M. Sheldrick *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, 2015, **71**(1), 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.