

Особенности ионизации, фрагментации и ассоциации (макробициклизации) псевдоклатрохелатных *трис*–пиразолоксиматов цинка, кобальта, железа и марганца(II) в условиях LDI масс–спектрометрического эксперимента

С. В. Кац,^a О. В. Севериновская,^b О. А. Варзацкий,^c Е. Г. Лебедь,^{d@}
В. А. Павленко^a

^aКиевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01601 Киев, Украина

^bИнститут химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, 03164 Киев, Украина

^cИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 03680 Киев, Украина

^dИнститут элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, 119991 Москва, Россия

@E-mail: lebed@ineos.ac.ru

Основным путем ионизации комплексов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ является гетеролитическая диссоциация этих ионных ассоциатов с образованием хлорид-ионов и борсодержащих *трис*–пиразолоксиматных катионов $[M - Cl]^+$. Последние являются термодинамически неустойчивыми вследствие разрушения псевдомакробициклической структуры и претерпевают дальнейшую фрагментацию, приводящую к образованию соответствующих частиц и кластерных ионов. Диссоциативный тип ионизации, в результате которой образуются комплексные катионы, свидетельствует о достаточной прочности координационных связей $M-N$. В спектрах схожих по строению оксимгидразонатных макробициклических комплексов наблюдаются интенсивные пики, соответствующие клатрохелатным макробициклическим катионам; для их *трис*–диоксиматных аналогов характерно образование ион-молекулярных ассоциатов с катионами щелочных металлов. LDI масс-спектры изученных борсодержащих *трис*–пиразолоксиматных комплексов не содержат соответствующие молекулярные ионы и его ассоциаты с катионами щелочных металлов, но наблюдается отщепление псевдосшивающего хлорид-иона как основной путь их фрагментации. Образующиеся немакробициклические *трис*–пиразолоксиматные частицы неустойчивы и, либо претерпевают фрагментацию с отщеплением одного из трех реберных хелатирующих фрагментов, либо, как триподные *трис*–пиразольные лиганды, координируются к иону соответствующего металла, образуя необычные биядерные комплексы.

Ключевые слова: Макробициклические соединения, клатрохелаты, инкапсулирование, комплексы переходных металлов, масс-спектры, ионизация, фрагментация, ассоциация.

The Peculiarities of Ionization, Fragmentation and Association (Macrobicyclization) of Pseudoclathrochelate *tris*–Pyrazoloximates of Zinc(II), Cobalt(II), Iron(II) and Manganese(II) in the LDI Mass Spectra

Svitlana V. Kats,^a Olga V. Severynovskaya,^b Oleg A. Varzatskii,^c
Ekaterina G. Lebed,^{d@} and Vadim A. Pavlenko^a

^aTaras Shevchenko National University of Kyiv, 01601 Kyiv, Ukraine

^bChuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 03164 Kyiv, Ukraine

^cVernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 03680 Kyiv, Ukraine

^dNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: lebed@ineos.ac.ru

Main pathway of the ionization of the complexes $[M(\text{HPzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$ is heterolytic dissociation of these ionic associates giving chloride ions and boron-capped tris-pyrazoloximate cations $[M-\text{Cl}]^+$. The latter are thermodynamically unstable due to the destruction of a pseudomacrobicyclic framework and undergo the further fragmentation leading to the corresponding species and the cluster ions. Such a dissociative type of the fragmentation suggests a substantial stability of the coordination $M-N$ bonds. The spectra of the oximehydrazonate macrobicyclic complexes with similar structure contain the peaks of the corresponding clathrochelate cations; and to their tris-dioximate analogs, giving the characteristic ion-molecular associates with alkali metal cations. The LDI mass spectra of the boron-capped tris-pyrazoloximate pseudoclathrochelate do not contain the peaks of the molecular ions and their associates with alkali metal ions, whereas the detachment of cross-linking chloride counterion is the main pathway of their fragmentation. The non-macrocyclic tris-pyrazoloximate formed particles are unstable and either undergo the fragmentation with an elimination of one of the three ribbed chelate fragments, or, as tripodal semiclathrochelate tris-pyrazol ligands, form the unusual binuclear complexes by their coordination to the corresponding metal ion.

Keywords: Macrocyclic compounds, clathrochelates, encapsulation, transition metal complexes, mass spectra, ionization, fragmentation, association.

Введение

Клеточные комплексы переходных металлов (клатрохелаты^[1]) и их псевдомакробикиклические аналоги^[2] обладают рядом уникальных структурных, физических характеристик и химических свойств, которые, в частности, были использованы для создания т.н. «топологических лекарств»^[3-6] и перспективных парамагнитных проб для использования в структурной биологии.^[7,8] В связи с этим представляет несомненный интерес изучение устойчивости и путей фрагментации этих клеточных комплексов как в растворах, так и в газовой фазе. Ранее^[9] методом ББА масс-спектрометрии были изучены пути фрагментации гидроксидорсодержащих клатрохелатов железа(II) – производных алициклических диоксидов (Схема 1). Наиболее интенсивные пики в их спектрах соответствуют протонированным молекулярным ионам $[M+H]^+$, а основной путь фрагментации этих комплексов в газовой фазе – отщепление α -диоксиматных фрагментов, тогда как интенсивность пиков фрагментов с отщеплением сшивающей группы намного ниже. Было установлено, что отщепление апикальных гидроксильных групп и борсодержащих сшивающих фрагментов характерно для комплексов семи- и восьмичленных алициклических α -диоксидов, а введение заместителя в циклогексановое кольцо и расширение кольца до семичленного приводит к заметной дестабилизации клатрохелатного остова; дальнейший переход к клатрохелатному производному менее напряженного восьмичленного α -диоксима стабилизирует макробикиклическую структуру.^[9] Позднее^[10] методом ESI масс-спектрометрии были изучены пути ионизации ди- и гексахлоромоноклатрохелатов железа(II), бис-клатрохелатов железа(II) и их оксимгидразонатных макробикиклических аналогов, а также катион-рецепторные свойства этих комплексов по отношению к катионам щелочных металлов. Недавно^[2] нами был получен и структурно охарактеризован ряд псевдомакробикиклических *трис*-пиразолоксиматных комплексов ионов 3d-металлов и цинка(II) общей формулой $[M(\text{HPzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$. Особенностью их молекулярной структуры (Схема 2) является наличие лабильного триподного апикального фрагмента $(\text{NH})_3\cdots\text{Cl}$,

который образован тремя водородными связями между псевдосшивающим хлорид-ионом и тремя пиразольными группами трех хелатирующих пиразолоксиматных фрагментов (Схема 2). Было установлено, что MALDI-TOF масс-спектры псевдоклатрохелатов 3d-металлов с предпочтительной октаэдрической N_6 координацией (т.е. комплексы железа, кобальта и марганца(II)) содержат интенсивные пики катионных полуклатрохелатных частиц $[M-\text{Cl}]^+$, а также их соответствующих псевдомакроциклических производных, образованных при отщеплении одного пиразолоксиматного реберного хелатирующего фрагмента. Пик катионных частиц, образующихся при отщеплении этого фрагмента, преобладают в спектре комплекса цинка(II) с предпочтительной тетраэдрической конфигурацией центрального иона металла.^[2] Позднее было показано, что комплекс кобальта(II) этого типа проявляет свойства моноядерного молекулярного магнита с рекордными характеристиками,^[11] а псевдоклатрохелат марганца(II) имеет необычные ЭПР характеристики.^[12] В настоящей работе для установления закономерностей и особенностей процессов ионизации и фрагментации этих псевдомакробикиклических комплексов в газовой фазе в условиях LDI масс-спектрометрических экспериментов был проведен ряд экспериментов при различных режимах регистрации сигналов.

Экспериментальная часть

Экспериментальные масс-спектры были получены на масс-спектрометре Autoflex II (Bruker Daltonics), оборудованным азотным лазером ($\lambda = 337$ нм), методом безматричной лазерной десорбции/ионизации (LDI) в линейном и рефлекторном режимах регистрации положительных и отрицательных ионов. Калибровку прибора проводили по фуллерену C_{60} («Merck») с $[M]^+ = 720.0$ в качестве стандарта. Результирующий масс-спектр получали суммированием 100 единичных масс-спектров.

Исходные комплексы $[M(\text{HPzOx})_3(\text{BC}_6\text{H}_5)]\text{Cl}$ были получены по методикам.^[2] Для проведения масс-спектрометрического эксперимента стоковые растворы комплексов в ацетонитриле с концентрацией 2 ммоль/л (3 $\mu\text{л}$) наносили на стандартную стальную подложку. Затем испаряли растворитель, и подложку помещали в рабочую зону прибора, проводя серию эксперимен-

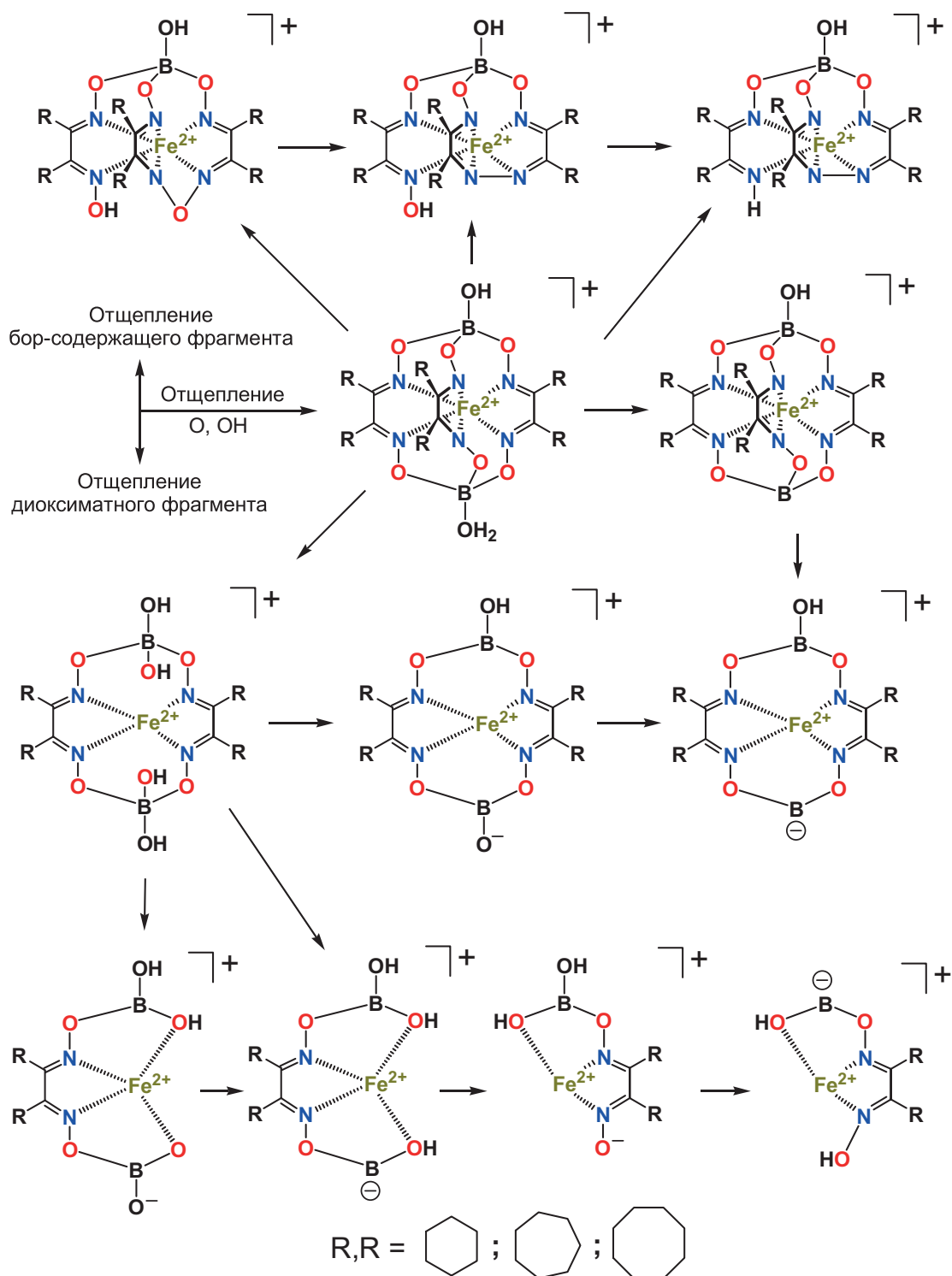


Схема 1. Пути фрагментации гидроксисодержащих клатрохелатов железа(II).

тов при одинаковых условиях регистрации LDI масс-спектров.

Масс-спектры комплекса кобальта с высоким соотношением сигнал/шум регистрировали в условиях 70 % мощности излучения относительно полной мощности лазера, повышение энергии излучения существенно не влияло на интенсивность сигналов. Масс-спектры комплексов цинка, железа и марганца с наиболее высоким соотношением сигнал/шум были получены при 100 % мощности лазерного излучения, так как при более низких значениях энергии интенсивность сигналов значительно уменьшалась.

Результаты и обсуждение

Результаты детального изучения LDI масс-спектров этих соединений суммированы в Таблицах 1 и 2. Во всех полученных спектрах пик, соответствующий молекулярному иону либо отсутствует, либо имеет низкую интенсивность, при этом они содержат интенсивные пики, соответствующие продуктам фрагментации псевдомакробиициклических остовов, а также кластерным ионам.

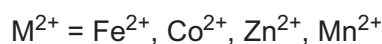
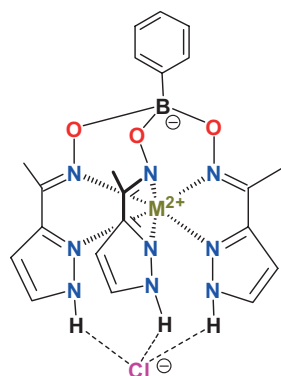


Схема 2. Молекулярная структура псевдоклатрохелатов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$.

Анионная область

Масс-спектры комплексов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ в отрицательной области (Рисунок 1П Приложения) имеют сходный вид и содержат две группы сигналов. Наиболее интенсивные пики соответствуют биядерным макробициклическим анионам $\{[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (M^{2+}Cl^-)^+\}^-$, образованным путем отщепления трех ионов H^+ от апикальной псевдосшивающей группы $H_3 \dots Cl^-$ с последующей координацией образующегося триподного трианионного *трис*-пиразолоксиматного лигандного фрагмента ко второму иону металла; интенсивность этих сигналов в области отрицательных ионов была принята за 100 %. Кроме того, в спектрах комплексов кобальта и железа(II) обнаружены пики, соответствующие кластерным ионам состава $\{[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (M^{2+}H^+Cl_2^-)^+\}^-$, являющиеся результатом присоединения молекулы HCl к этим биядерным анионным частицам (Схема 3). Состав этих

Таблица 1. Анионные частицы в LDI масс-спектрах псевдоклатрохелатных *трис*-пиразолоксиматных комплексов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$.

Комплекс	Продукт	m/z , Да (от.интен.ед.)	I , %
$[Co(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (CoCl^-)^+\}^-$	610.1(3135)	100
	$\{[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (CoH^+Cl_2^-)^+\}^-$	646.3(554)	18
	$[Co(HPzOx)(PzO)_2(BC_6H_5)]^-$	517.4(114)	4
$[Fe(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Fe(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (FeCl^-)^+\}^-$	604.3(2786)	100
	$\{[Fe(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (FeH^+Cl_2^-)^+\}^-$	640.3(751)	27
	$[Fe(HPzOx)(PzO)_2(BC_6H_5)]^-$	514.4(187)	7
$[Mn(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Mn(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (MnCl^-)^+\}^-$	602.2(326)	100
	$[Mn(HPzOx)(PzO)_2(BC_6H_5)]^-$	513.4(158)	48
$[Zn(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Zn(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (ZnCl^-)^+\}^-$	624.2(829)	100
	$[ZnHPzOx)(PzO)_2(BC_6H_5)]^-$	522.1(142)	10

Таблица 2. Некоторые катионные частицы в LDI масс-спектрах псевдоклатрохелатных *трис*-пиразолоксиматных комплексов $[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$.

Комплекс	Продукт	m/z , Да (от.интен.ед.)	I , %
$[Co(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Co(PzOx)_2(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	394.1(4012)	100
	$\{[Co_2(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	576(2854)	71
	$\{[Co(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot 3H^+\}^+$	519(445)	11
	$\{[Co_2(PzOx)_4(BC_6H_5)_2] \cdot H^+\}^+$	787.7(595)	15
	$\{[Co_2(PzOx)_4(BC_6H_5)Cl] \cdot Co^{2+}\}^+$	880.4(2524)	63
	$\{[Fe(PzOx)_2(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	391.1(4080)	59
$[Fe(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Fe_2(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	570(3992)	58
	$\{[Fe(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot 3H^+\}^+$	516.1(3347)	49
	$\{[Fe_2(PzOx)_4(BC_6H_5)_2] \cdot H^+\}^+$	781(1553)	23
	$\{[Fe_2(PzOx)_4(BC_6H_5)_2Cl_2] \cdot Na^+\}^+$	873(1238)	18
	$\{[Fe_2(PzOx)_4(BC_6H_5)_2Cl] \cdot Fe^{2+}\}^+$	871(816)	12
	$\{[Mn(PzOx)_2(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	390,3(387)	21
$[Mn(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Mn(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot 3H^+\}^+$	515,3(280)	15
	$\{[Mn_2(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	568(1472)	79
$[Zn(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$	$\{[Zn(PzOx)_2(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	399.1(972)	16
	$\{[Zn_2(PzOx)_3(BC_6H_5)] \cdot H^+\}^+$	586(1350)	23

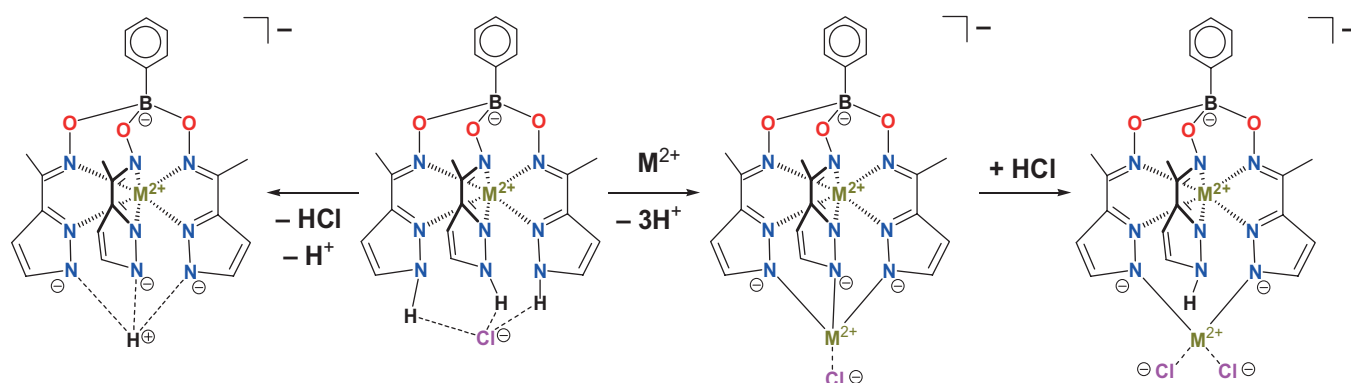


Схема 3. Анионные продукты и пути фрагментации *трис*-пиразолоксиматных псевдоклатрохелатов $[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ в условиях LDI масс-спектрометрического эксперимента.

комплексных анионов был подтвержден соответствием их экспериментального и теоретически рассчитанного изотопного распределения. Пример для комплекса цинка(II), обладающего характерной мультиплетностью сигнала и позволяющего однозначно идентифицировать анионную частицу, приведен на Рисунке 1. Несмотря на то, что по данным РСА^[2] все эти комплексы являются изоструктурными, наибольшая интенсивность пиков частиц $\{[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (M^{2+}H^+Cl_2^-)^+\}^-$ наблюдается в LDI масс-спектрах псевдоклатрохелатов кобальта и железа(II). В спектре комплекса цинка(II) интенсивность этих пиков значительно меньше, а в случае борсодержащего *трис*-пиразолоксимата марганца(II) эти сигналы удалось обнаружить только после добавления триэтиламина в качестве органического основания для депротонирования триподного *трис*-пиразолатного лиганда.

Пики, соответствующие *трис*-пиразолоксиматным анионным частицам, которые образуются в результате отщепления молекулы HCl и депротонирования двух из трех пиразольных групп исходного псевдомакробического лиганда, значительно менее интенсивны (Таблица 1).

Для оценки относительной устойчивости образующихся комплексных анионов были проведены измерения в рефлектронном режиме регистрации ионов, показавшие, что в спектрах комплексов 3*d*-металлов интенсивность основных пиков практически не изменилась. В случае *трис*-пиразолоксимата цинка(II) в спектре не был обнаружен пик, соответствующий аниону $[Zn(HPzOx)(PzOx)_2(BC_6H_5)]^-$, тогда как при записи в линейном режиме этот пик наблюдался, но с очень низкой интенсивностью.

Катионная область

Катионные области LDI масс-спектров комплексов $[M(PzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ (Рисунок 2П Приложения) содержат большое число пиков, отвечающих фрагментарным и кластерным катионам, состав которых зависит от природы инкапсулированного иона металла (Таблица 2). Сигналы полуклатрохелатных *трис*-пиразолоксиматных катионов состава $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]^+$, образованных в результате гетеролитического отщепления хлорид-аниона от псевдоклатрохелатной частицы, наблюдаются

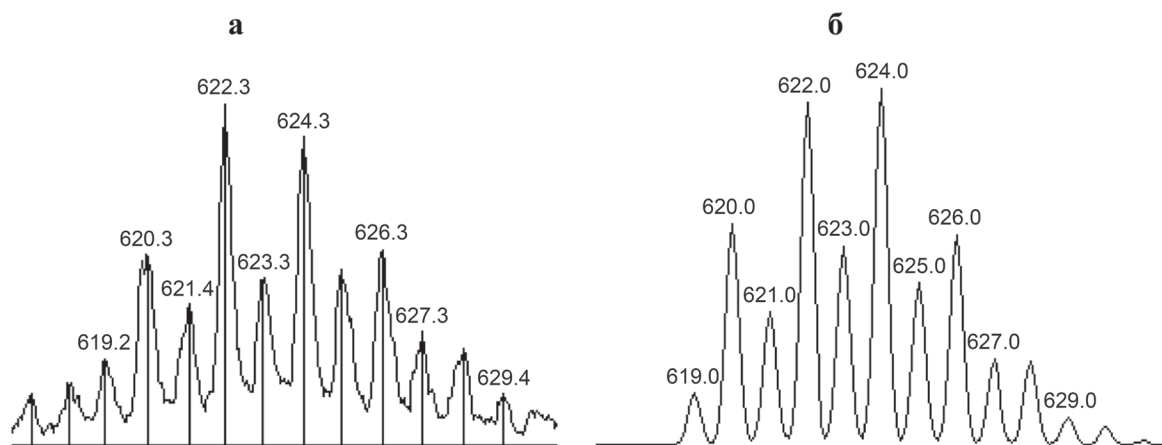


Рисунок 1. Экспериментальное (а) и теоретическое (б) изотопное распределение для биядерного аниона $\{[Zn(PzOx)_3(BC_6H_5)]^{2-} \cdot (Zn^{2+}Cl_2^-)^+\}^-$.

в спектрах комплексов 3*d*-металлов и отсутствуют в спектре соединения цинка(II). Низкая интенсивность этих сигналов может говорить о неустойчивости образующихся немакроциклических полуклатрохелатных катионов: комплексы $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ претерпевают наряду с гетеролитической диссоциацией, также фрагментацию и ион-молекулярную ассоциацию с катионами металлов с образованием устойчивых продуктов. В спектрах наблюдаются пики, отвечающие катионам состава $[M(PzOx)_2(BC_6H_5)H]^+$, которые образуются в результате отщепления одного реберного пиразолоксиматного фрагмента и протона (этот пик является наиболее интенсивным в этой области спектра псевдоклатрохелата кобальта(II)), а также пики, соответствующие биядерным катионам состава $[M(PzOx)_3(BC_6H_5)H] \cdot M^{2+}$, образованных в результате ассоциации катиона металла(II) к дважды депротонированному *трис*-пиразолоксиматному триподному лиганду. В спектрах комплексов кобальта и железа(II) также наблюдаются сигналы, отвечающие кластерным ионам состава $\{2[M(PzOx)_2(BC_6H_5)] \cdot [M^{2+}Cl]^{-}\}^+$, полученным в результате координации двух устойчивых фрагментарных лигандов $[M(PzOx)_2(BC_6H_5)]$ к соответствующему катиону металла (Схема 4).

Выводы

Таким образом, основным путем ионизации комплексов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ в условиях LDI масс-спектрометрического эксперимента является гетеролитическая диссоциация этих ионных ассоциатов

с образованием хлорид-ионов и борсодержащих *трис*-пиразолоксиматных катионов $[M-Cl]^{+}$. Последние являются термодинамически неустойчивыми вследствие разрушения псевдомacroбициклической структуры и претерпевает дальнейшую фрагментацию, приводящую к образованию соответствующих частиц и кластерных ионов. Диссоциативный тип ионизации, в результате которой образуются комплексные катионы, свидетельствует о достаточной прочности координационных связей $M-N$. В отличие от схожих по строению оксимгидразонатных макробициклических комплексов, в спектрах которых наблюдаются интенсивные пики, соответствующие клатрохелатным макробициклическим катионам, а также их *трис*-диоксиматных аналогов, для которых характерно образование ион-молекулярных ассоциатов с катионами щелочных металлов, для LDI масс-спектров изученных борсодержащих *трис*-пиразолоксиматных комплексов не характерно образование соответствующего молекулярного иона и его ассоциатов с катионами щелочных металлов, а наблюдается отщепление псевдосшивающего хлорид-иона. Образующиеся немакроциклические *трис*-пиразолоксиматные частицы неустойчивы и, либо претерпевают фрагментацию с отщеплением одного из трех реберных хелатирующих фрагментов, либо, как триподные *трис*-пиразольные лиганды, координируются к иону соответствующего металла, образуя необычные биядерные комплексы. Наличие интенсивных сигналов таких комплексов в спектрах всех изученных соединений как в положительной, так и в отрицательной областях свидетельствует о том, что такие полуклатрохелатные лиганды склонны к образованию соответствующих биядерных

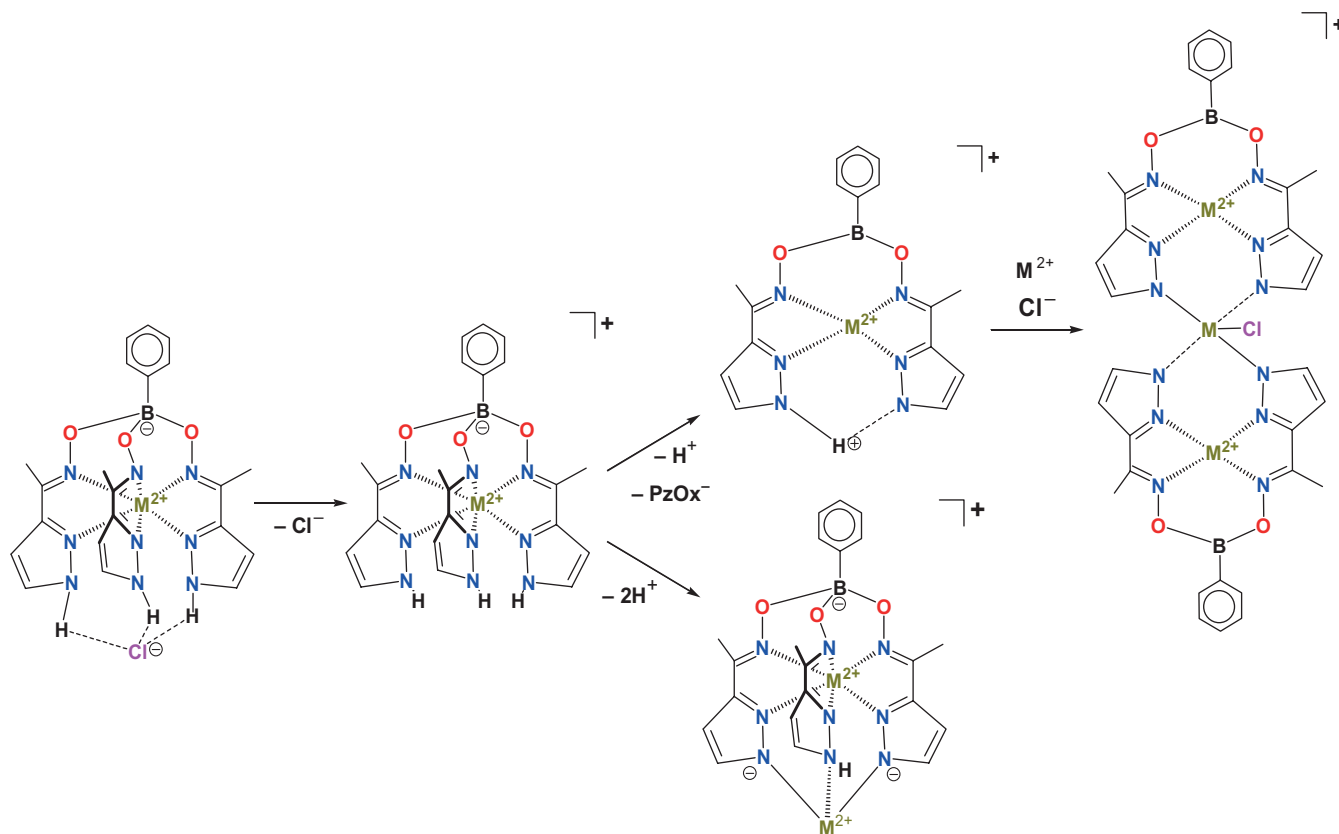


Схема 4. Катионные продукты и пути фрагментации и ассоциации *трис*-пиразолоксиматов $[M(HPzOx)_3(BC_6H_5)]Cl$ в условиях LDI масс-спектрометрического эксперимента.

клеточных комплексов. В спектре псевдоклатрохелата кобальта(II) все сигналы соответствуют борсодержащим металлокомплексным катионам, тогда как в спектрах псевдомакробициклических соединений железа, марганца и цинка(II) наблюдается фрагментации клеточных молекул с разрушением борсодержащего сшивающего фрагмента. Образование в газовой фазе устойчивых полиядерных комплексов депротонированных триподных борсодержащих *трис*-пиразолоксиматных лигандов открывает перспективы для синтеза соответствующих макрополициклических и полиядерных систем на их основе как металлсодержащих лигандных синтонов.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №14-13-00724) и совместного проекта № 295160 Седьмой Рамочной Программы Европейского Сообщества (FP 7/2007-2013 IRSES). Е.Г. Лебедь также благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 15-03-07414).

Список литературы

References

1. Voloshin Y.Z., Kostromina N.A., Krämer R. *Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties*. Amsterdam: Elsevier, **2002**. 432 p.
2. Varzatskii O.A., Penkova L.V., Kats S.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Bogomyakov A.S., Nemykin V.N., Voloshin Y.Z. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3062–3071.
3. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutska V.V., Bubnov Y.N., Palchykovska L.G., Dubey I.Y., Voloshin Y.Z. *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *124*, 42–45.
4. Varzatskii O.A., Novikov V.V., Shulga S.V., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Negrutska V.V., Dubey I.Y., Bubnov Y.N., Voloshin Y.Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3166–3168.
5. Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Vologzhanina A.V., Voloshin Y.Z. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17934–17948 (a cover article).
6. Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72621–72637.
7. Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A., Fedin M.V., Lyssenko K.A., Voloshin Y.Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 496–500.
8. Novikov V.V., Pavlov A.A., Belov A.S., Vologzhanina A.V., Savitsky A., Voloshin Y.Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3799–3803.
9. Voloshin Y.Z., Mosin V., Korol E.N. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 189–193.
10. Kats S.V., Varzatskii O.A., Penkova L.V., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Lebed E.G., Voloshin Y.Z. *Macroheterocycles* **2014**, *7*, 34–39.
11. Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R.E.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795.
12. Azarkh M., Penkova L., Kats S., Varzatskii O., Voloshin Y., Groenen E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 886–889.

Received 29.09.2015

Accepted 30.10.2015