ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, том 63, № 10, с. 1299–1305

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

СТРУКТУРА БАРБИТУРАТОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2018 г. Н. Н. Головнев^{*, *a*}, М. С. Молокеев^{*, **, ***}, М. К. Лесников^{*}

*Сибирский федеральный университет, Россия, 660041 Красноярск, Свободный пр-т, 79 **Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок 50, стр. 38 ***Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Россия,

«Дальневосточный госуоарственный университет путей соющения, госсия, 680021 Хабаровск, ул. Серышева, 47 «E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2017 г.

Методом порошкового РСА определены кристаллические структуры *катена*-[К(μ_6 -Hba-O,O,O,O',O',O'')] (I) и *катена*-[Сs(μ_6 -Hba-O,O,O',O',O'',O'')] (II), H₂ba – барбитуровая кислота, C₄H₄N₂O₃. Кристаллографические данные: I – *a* = 14.1603 (4), *b* = 3.68977 (9), *c* = 10.9508 (3) Å, β = 82.226 (1)°, *V* = 566.90 (3) Å³, пр. гр. *P*₂₁/*n*, *Z* = 4; II – *a* = 14.652 (1), *b* = 11.7275 (7), *c* = 3.8098 (3) Å, β = 79.140 (6)°, *V* = 642.90 (8) Å³, пр. гр. *C*2/*m*, *Z* = 4. Сопоставлена структурная топология комплексов щелочных металлов с барбитуровой кислотой и некоторыми ее производными. Изучена термическая устойчивость комплексов I и II в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: барбитураты калия и цезия, синтез, структура, термическое разложение **DOI:** 10.1134/S0044457X18100070

Барбитуровая кислота (H_2ba) — родоначальник важного класса болеутоляющих лекарств — "барбитуратов" [1]. Как потенциально полифункциональный N,N',O,O',O"-координированный лиганд H_2ba способна образовывать с ионами металлов комплексы различного состава с полезными функциональными свойствами. Кислота H_2ba и ее анион Hba⁻ могут участвовать в многочисленных водородных связях (**BC**) и склонны к самоассоциации, что делает богатой их супрамолекулярную химию [2]. В структурном отношении барбитуратные комплексы металлов пока недостаточно изучены [3].

В настоящей работе синтезированы катена-(μ_6 -барбитурато-O,O,O,O',O',O'')калия, [К(μ_6 -Нbа-O,O,O,O',O',O'')]_n (I), и катена-(μ_6 -барбитурато-O,O,O',O',O'')цезия, [Cs(μ_6 -Нbа-O,O,O',O',O'',O'')]_n (II). Методом РСА порошка установлена их структура, а также изучено термическое разложение. Калий присутствует в организме, поэтому информация о строении его барбитурата может быть полезной в медицине и фармацевтике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезах I и II использовали барбитуровую кислоту (х.ч.), КОН (х.ч.) и Cs_2CO_3 (х.ч.).

В 3 мл воды при нагревании (~90°С) растворяли 0.2 г (1.6 ммоль) H_2 ba, затем к горячему раствору добавляли эквимолярное количество КОН (0.09 г). Полученный прозрачный раствор (pH 6) медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки раствор с белым мелкокристаллическим осадком отфильтровывали, промывали 1 мл воды и 1 мл ацетона, сушили на воздухе до постоянной массы. Получили 0.174 г комплекса I, выход 66%.

Синтез комплекса II проводили по аналогичной методике, но вместо КОН использовали Cs_2CO_3 при молярном соотношении $Cs_2CO_3 : H_2ba = 1 : 2$. Получили 0.202 г комплекса II, выход 49%. Нам не удалось выделить монокристаллы этих соединений из водного раствора.

Термический анализ комплексов (8.79 мг I и 9.18 мг II) проводили на приборе SDT-Q600 (ТА Instruments, USA) в токе воздуха (50 мл/мин) в интервале температур 22–350°С при скорости нагревания 10 град/мин. Состав выделяющихся газов определяли с помощью ИК-спектрометра Nicolet380 (Thermo Scientific, USA), совмещенного с термическим анализатором.

РСА. Порошковые рентгенограммы I и II отсняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC, Cu K_{α} -излучение). В ходе эксперимента были выбраны разные размеры щелей первичного пучка: 0.6 мм в диапазоне углов $2\theta = 5^{\circ} - 70^{\circ}$ и 2 мм в диапазоне



Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы кристаллов I (а) и II (б) после уточнения методом Ритвельда. На вставках к каждой рентгенограмме показаны независимые части ячейки структур. Незакрашенными эллипсоидами показаны ближайшие связанные атомы, химические связи между атомами независимой части ячейки и соседними атомами обозначены штриховой линией. Эллипсоиды тепловых параметров тяжелых атомов показаны на уровне 50%-ной вероятности.

70°-120°. Шаг сканирования (0.016°) оставался постоянным на всех участках, время экспозиции на каждом шаге составляло 1.5 с для всех диапазонов углов. Впоследствии были вычислены стандартные отклонения интенсивностей всех точек рентгенограммы, затем интенсивности и стандартные отклонения всех точек высокоугловой части умножены на нормирующий коэффициент 0.3. Уточнение Ритвельда, реализованное в программе TOPAS 4.2 [4], учитывает стандартное отклонение каждой точки посредством введения в МНК веса каждой точки $w_i = 1/\sigma(I_i)^2$. В этой метолике происходит выравнивание весов слабых высокоугловых и сильных низкоугловых рефлексов. тогда как в обычном эксперименте веса неравноценны и экспериментальные данные о структуре, содержащиеся в высокоугловой области рентгенограммы, имеют меньшее значение.

Положение пиков на рентгенограммах I и II определено в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемого Bruker. Параметры ячейки I определены по программе TOPAS 4.2 [4]. Поиск параметров дал моноклинную ячейку: *a* = 14.138, *b* = 3.682, *c* = = 10.934 Å, β = 82.21° (*GOOF*(24) = 22.8). Henpoиндицированные рефлексы не обнаружены. Законы погасания однозначно указали на пр. гр. $P2_1/n$. Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим смоделированным отжигом в программе TOPAS 4.2. Объем ячейки отвечал 9-10 неводородным атомам в независимой части, что соответствует одному иону $C_4H_3N_2O_3^-$ (Hba⁻) и одному иону K⁺ в независимой части ячейки. Смоделированный отжиг дал модель структуры, в которой ион К⁺ и все атомы иона Hba⁻ находятся в общих позициях. С использованием этой модели проведено уточнение Ритвельда в программе TOPAS 4.2. Никакие ограничения на длины связей или углы не налагали, кроме координат атомов Н в ионе Hba⁻. Тепловой параметр (**TII**) иона K⁺ уточнен в анизотропном приближении. Остальных атомов – в изотропном приближении. После уточнения все TП имели нормальные значения. Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: C₄H₃KN₂O₃, M_r = 166.1782, a = 14.1603 (4), b = 3.68977 (9), c = 10.9508 (3) Å, β = 82.226 (1)°, V = 566.90 (3) Å³, пр. гр. $P2_1/n$, Z = 4, ρ_x = 1.947 г/см³, μ = 7.734 мм⁻¹, интервал 20 5°–140°, 1083 рефлекса, 94 уточняемых параметра, R_B = 1.00%, R_{wp} = 3.29%, R_{exp} = 1.93%, R_p = 2.94%, χ^2 = 1.71. Разностная рентгенограмма и независимая часть ячейки показаны на рис. 1а.

Параметры ячейки и пр. гр. II определены по программе TOPAS 4.2. Поиск параметров дал моноклинную базоцентрированную ячейку: а = = 14.657, b = 11.712, c = 3.796 Å, $\beta = 79.30^{\circ}$ (GOOF(23) = 18.3). Непроиндицированным остался лишь один слабый рефлекс, который мы отнесли к примеси. Анализ погасаний рефлексов дал три возможных варианта пр. гр.: С2, Ст, C2/m. Сначала было решено искать структуру в наиболее высокосимметричной пр. гр. С2/*m*. Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим отжигом в программе TOPAS 4.2. Объем ячейки соответствовал 4-5 неводородным атомам в независимой части ячейки, что означает расположение ионов в частных позициях. Сгенерированы один ион $C_4H_3N_2O_3^-$ (Hba⁻) и один ион Cs^+ в независимой части ячейки. При этом все атомы имеют динамическую заселенность позиции [4, 5], позволяющую считать несколько атомов, попавших в

D–H…A	d, Å			Угол DHA,	Преобразование				
	D–H	HA	DA	град	для атома А				
Структура І									
N1–H1O3 N3–H3O2	0.99(6) 0.88(6)	1.81(5) 2.01(6)	2.785(6) 2.795(5)	168(4) 149(6)	-x, -y, 1-z -x, 1-y, -z				
Структура II									
N1-H101	1.03(3)	1.80(2)	2.83(2)	173(2)	1/2 - x, $1/2 - y$, $1 - z$				

Таблица 1. Геометрические характеристики ВС в структурах I и II

одну малую область, за один. Смоделированный отжиг дал модель структуры, в независимой части ячейки которой находится половина ионов Cs⁺ и половина Hba⁻. Используя эту модель, провели уточнение Ритвельда в программе TOPAS 4.2. Никакие ограничения на длины связей или углы не налагали, кроме координат атомов Н в ионе Hba⁻. ТП иона Cs⁺ уточнен в анизотропном приближении, остальных атомов - в изотропном приближении; после уточнения все атомы имели нормальные значения. Окончательно было решено остановиться на модели в пр. гр. С2/т и не искать структуру в пр. гр. C2, Cm. Кристалл II: $C_4H_3CsN_2O_3$, $M_r = 259.9844$, a = 14.652 (1), b == 11.7275 (7), c = 3.8098 (3) Å, $\beta = 79.140$ (6)°, V = $= 642.90 (8) \text{ Å}^3$, пр. гр. C2/m, Z = 4, $\rho_x = 2.686 \text{ г/см}^3$, $\mu = 44.478 \text{ мм}^{-1}$, интервал 20 5°-140°, 651 рефлекс, 87 уточняемых параметров, $R_B = 1.99\%$, $R_{wp} = 4.16\%$, $R_{exp} = 2.22\%$, $R_p = 3.67\%$, $\chi^2 = 1.87$. Разностная рентгенограмма и независимая часть ячейки II изображены на рис. 1б.

Структуры I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1554996 и 1554997 соответственно). Результаты можно получить на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Независимая часть ячейки I содержит катион K^+ и анион Hba⁻ (рис. 1а). Атом O1 иона Hba⁻ связан с тремя ионами K^+ , атом O2 – с одним ионом K^+ , атом O3 – с двумя ионами K^+ . Диапазон длин связей K–O составляет 2.741(4)–2.935(4) Å. Ионы K^+ находятся в центре искаженных октаэдров (рис. 2a, 2б), объединенных в пары общим ребром. Эти пары связаны между собой мостиковыми ионами Hba⁻ с образованием трехмерного каркаса, в котором можно выделить кольца r(4), r(12) (рис. 2a), также характерные для ряда комплексов металлов с 2-тиобарбитуровой (**H**2tba) [6] и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой (**HDetba**) кисло-

тами [7, 8]. Межмолекулярные ВС N–H...О (табл. 1), связывающие ионы Hba⁻ в бесконечные цепочки вдоль оси *с* (рис. 2a), образуют 6- и 8-членные циклы (супрамолекулярные мотивы S(6) и $R_2^2(8)$), присутствующие в других комплексах металлов с H₂ba [9] и H₂tba [6].

Независимая часть ячейки II содержит по половине ионов Cs⁺ и Hba⁻. Плоскость симметрии т проходит через атомы С2 и С5, размножает атомные позиции N1, C1, O1 и, таким образом, формирует полный ион Hba- (рис. 1б). Длины связей С-О, С-N, С-С и соответствующие валентные углы в Hba⁻ совпадают с найденными в I и в других соединениях [9, 10]. В отличие от I, в соединении II каждый атом О иона Hba- связан с двумя катионами металла (рис. 1б). Ион Cs⁺, аналогично иону К⁺, окружен шестью атомами О шести анионов Hba⁻ по вершинам искаженного октаэдра. Длины связей Cs-O (3.05(2)-3.14(2) Å) согласуются с литературными данными [10]. Как и в соединении I, октаэдры CsO₆ общими ребрами объединены в пары, связанные мостиковыми ионами Hba⁻ в трехмерный каркас (рис. 2в, 2г). В одной проекции структуры КНba и CsHba похожи и имеют одинаковые мотивы (рис. 2a, 2в). В другой проекции видны различия (рис. 26, 2г), которые являются следствием того, что атом О2 иона Hba⁻ в II координирован к двум ионам металла, а в I – лишь к одному иону металла, атом O1 в I, напротив, координирован к большему числу ионов металла, чем в II. Как и в I, в кристалле II ВС N-H...O (табл. 1) между ионами Hba⁻ формируют бесконечные цепочки вдоль оси b (рис. 2в), а также за-

мыкают 6- и 8-членные циклы (S(6) и $R_2^2(8)$). Структуру II и I стабилизирует π - π -взаимодействие между анионами Hba⁻ по типу "голова-кголове" [11], параметры которого даны в табл. 2 [12]. Общее в структуре соединений I и II – образование однотипных 6- и 12-членных циклов, цепочек из связанных ВС ионов Hba⁻ и одинаковой



Рис. 2. Трехмерный каркас в KHba представлен в двух проекциях: a - вдоль оси b, 6 - вдоль оси a + c, трехмерный каркас в CsHba – в двух проекциях: b - вдоль оси c, r - вдоль оси a - c. ВС обозначены штриховыми линиями, структурные мотивы отмечены сплошными линиями.

 π - π -упаковки. Различие проявляется в числе ионов металлов, связанных с атомами O1 и O2.

Представляет интерес сравнить мостиковые способы координации иона Hba⁻ и нейтральной молекулы H₂ba в комплексах щелочных металлов. В [Li(H₂O)₂(Hba)]_n [9] реализуется только µ₂-

O,O'-способ координации Hba⁻. В полимерных солевых сокристаллах $M(H_2ba)X$ (M = Na, K, Rb, Cs; X = Br, I) [13], $M(H_2ba)(H_2O)_2$ (Hba) (M = Na, K) и $K(H_2ba)_{0.5}(H_2O)_{1.5}$ (Hba) [14], $Rb(H_{2-}ba)(H_2O)$ (Hba) [15] наряду с концевым имеют место следующие типы мостиковой координации

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 63 № 10 2018

а

Таблица 2. Параметры $\pi - \pi$ -взаимодействия ионов HBa⁻ в структурах I и II

$Cg_i - Cg_j$	d(Cg-Cg), Å	α, град	β, град	ү, град	$Cg_{i_}p, Å$	Сдвиг, Å
			Ι			
$Cg_1 - Cg'_1$	3.690(3)	0	22.36	22.36	3.412(2)	1.404
	•		II		•	
$Cg_1 - Cg_1'$	3.81(2)	0	31.00	31.00	3.27(1)	1.962

Примечание. Структура I: Cg_1 – плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6; Cg'_1 получено из Cg_1 преобразованием [x, -1+y, z]. Структура II: Cg_1 – плоскость кольца N1, N1', C1, C2, C2', C5; Cg'_1 получено из Cg_1 преобразованием [x, y, -1+z]. $Cg_{j_}p$ – длина перпендикуляра, опущенного из центра *i*-го кольца на плоскость второго кольца.

Нba⁻ и H₂ba: μ_2 -O,O', μ_2 -O,O, μ_3 -O,O,O', μ_3 -O,O,O,O', μ_3 -O,O,O',O'', μ_4 -O,O,O',O'', μ_5 -O,O,O'O'O''. В комплексах I и II каждый лиганд Hba⁻ связан с шестью ионами металла, что, в отличие от сокристаллов, можно объяснить отсутствием при их образовании конкурентной координации галогенид-ионов или H₂ba. В сокристаллах M(H₂ba)(H₂O)₂(Hba) (M = Na, K) и K(H₂ba)_{0.5}(H₂O)_{1.5}(Hba) [14] независимые ионы K⁺ имеют KЧ = 8 или 6. В отличие от сокристаллов, в КНba содержится один тип лиганда и ион K⁺ имеет октаэдрическое окружение.

Топологический анализ по программе Topos-Pro [16] позволил более детально установить различие в строении каркасов барбитуратов щелочных металлов. Для этого ионы Hba⁻ были представлены узлами с координатами в центре тяжести молекулы. В соединении I ион К⁺ связан с 6 ионами Hba⁻ и каждый ион Hba⁻ связан с 6 ионами К⁺; к тому же точечные символы этих двух узлов – К⁺ и Hba⁻ – получились одинаковыми (4¹².6³). Поэтому, несмотря на то, что узлы химически различны, в нашем случае с топологической точки зрения они эквивалентны и, следовательно, сетка представляет собой унинодальную трехмерную сетку (6) с точечным символом (4¹².6³), известную под названием pcu (alfa-Po) (рис. 3а). В соединении II ион Cs⁺ также координирован с 6 ионами Hba⁻ и каждый ион Hba⁻ аналогично связан с 6 ионами Cs⁺. Точно так же узлы Cs⁺ и Hba⁻ одинаковы с топологической точки зрения, но точечный символ каждого (4¹¹.6⁴) отличается от такового для соединения І. Поэтому сетка в II представляет собой унинодальную трехмерную сетку (6) с точечным символом $(4^{11}.6^4)$, известную под названием sqc885 (рис. 36). Эту сетку соединения CsHba можно получить из сетки *рси* $(4^{12}.6^3)$ KHba посредством замены одного из 4-членных циклов на 6-членный. По-видимому, больший ионный радиус Cs^+ ($r(Cs^+) = 1.70 \text{ Å} >$ $> r(K^+) = 1.38$ Å) [17] способствует образованию более длинных шиклов. Стоит отметить, что в тиобарбитуратных комплексах KHtba [18] и TlHtba [19], как и в соединении I, установлена топология (4¹².6³), а в RbHtba и CsHtba [20] – (4¹¹.6⁴), как и в соединении II, хотя кристаллы соединений МНba и MHtba (M = K, Tl, Rb, Cs) не изоструктурны. Поэтому увеличение ионного радиуса M^+ от M == K, Tl до M = Rb, Cs привело к изменению топологии барбитуратных и тиобарбитуратных комплексов. В комплексах же MDetba (M = K, Tl, Rb, Cs) [21, 22] топология одинакова (4¹⁰.6⁵) mol1 и не зависит от ионного радиуса М⁺. Возможно, отсутствие влияния М⁺ на топологию – следствие того, что Detba- по размерам больше ионов Htba- и Hba⁻ и влияние природы иона М⁺ не столь значительно. Стоит отметить, что в CsDetba топология сетки (4¹⁰.6⁵), а в II и CsHtba топология сетки $(4^{11}.6^4)$, поэтому в структуре CsDetba еще меньше 4-членных циклов, чем в II и CsHtba. Таким образом, не только больший размер иона М⁺, но и больший размер лиганда препятствует формированию малых циклов, и точечный символ сеток содержит все больше циклов с длиной >4 узлов. В подтверждение предложенной выше интерпретации можно привести еще несколько примеров.

Рассмотрим другой тип сеток с KЧ = 3 и 4, в отличие от предыдущих сеток с KЧ = 6. Так, соединения LiDetba и NaDetba [21] (r(Li⁺) = 0.59 Å, r(Na⁺) = 0.99 Å [17]) обладают сеткой (4) с точечным символом (4².6⁴), а AgDetba с большим ионным радиусом металла (r(Ag⁺) = 1.02 Å [17]) обладает сеткой (4².6³.8) [23], т.е. в ней по сравнению с (4².6⁴) присутствует дополнительный 8-членный цикл вместо 6-членного. Наличие лиганда малого размера, например молекулы воды, наоборот, может приводить к образованию большего количества 4-членных циклов. Так, M(H₂O)₂(Detba)₂ (M = Ca, Sr) [24] и M(H₂O)₃(Htba)₃ (M = Eu, Sm) [25, 26] обладают топологической сеткой (4⁴.6²), в которой доминируют 4-членные циклы.

Согласно кривым ТГ и ДСК, комплексы I и II (рис. 4) безводные. В воздушной атмосфере I на-



Рис. 3. Топологические сетки для соединений KHba (а) и CsHba (б), в которых ион металла и анион Hba⁻ представлены узлами, находящимися в центрах масс ионов. На рисунке указаны точечные символы и топологические типы полученных сеток.



Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (3) для комплекса I, ТГ (2) и ДСК (4) для комплекса II при разложении на воздухе.

чинает разлагаться при ~320°С (рис. 4, кривая *I*), а II менее устойчив и подвергается окислительному разложению уже при ~300°С (рис. 4, кривая *3*). Оба соединения термически более устойчивы, чем барбитуровая кислота H₂ba, которая плавится с разложением при 245.0°С [10]. Окислительное разложение I и II сопровождается эндотермическими эффектами соответственно при T > 360°С и ~330°С.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Сибирскому федеральному университету в 2017—2019 г. (4.7666.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Левина Р.Я., Величко Ф.К. // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 8. С. 929.
- Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 265. P. 1.
- 3. Cambridge Structural Database, Version 5.37. Cambridge, UK: Univ. of Cambridge, 2015.
- 4. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany 2008.
- Favre-Nicolin V., Černý R. // J. Appl. Crystallogr. 2002. V. 35. P. 734.
- Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 252 с.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 167.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S., Golovneva I.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 5. P. 300.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lesnikov M.K., Vereshchagin S.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 746.
- Golovnev N.N., Solovyov L.A., Lesnikov M.K. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 467. P. 39.
- Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 895 с.
- 12. PLATON A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2008.
- 13. Braga D., Grepioni F., Maini L. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 7715.
- 14. Chierotti M.R., Gaglioti K., Gobetto R. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 7598.
- 15. *Gryl M., Stadnicka K.* // Acta Crystallogr., Sect. E. 2011. V. 67. P. m571.

- 16. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
- 17. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. № 5. P. 925.
- 18. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Belash M.Y.* // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 3. P. 566.
- 19. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 4. P. 442.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 943.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 493.

- 22. Molokeev M.S., Golovnev N.N., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 113.
- Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lutoshkin M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 5. P. 572.
- 24. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Samoilo A.S., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. 2016. V. 69. № 6. P. 957.
- 25. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 648.
- 26. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 3. P. 539.