

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.38+546.87

БРОМОВИСМУТАТЫ МЕТИЛВИОЛОГЕНА¹

© 2021 г. П. А. Буйкин^{a, b, c}, А. Б. Илюхин^a, В. К. Лауринавичюте^d, В. Ю. Котов^{a, b, *}

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

^bНаучно-исследовательский университет “Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

^cВысший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

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

*e-mail: vyukotov@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 27.03.2020 г.

Принята к публикации 31.03.2020 г.

Получен из водного раствора и структурно охарактеризован новый бромовисмутат метилвиологена (MV^{2+}) $[MV]_3[BiBr_6]_2 \cdot 2H_2O$ (I), изоструктурный известному хлоровисмутату $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$. Взаимодействие I с концентрированной HBr приводит к образованию кислого бромовисмутата-бромид метилвиологена $[H_3O]_2[MV][BiBr_6]Br \cdot 4H_2O$ (II) и минорной примеси бромовисмутата-трибромид $[MV]_3[Bi_2Br_9][Br_3]_3$ (III). Показано, что образующийся в аналогичных условиях кислый бромовисмутат этилвиологена (EtV^{2+}) $[H_3O][EtV][BiBr_6] \cdot 1.34H_2O$ (IV) имеет отличный состав. Термическое разложение II приводит к образованию однофазного $[MV][BiBr_5]$, обладающего низким значением оптической ширины запрещенной зоны. Проведено сравнение электрохимических характеристик I и близкого ему по составу иодовисмутата $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$.

Ключевые слова: гибридные бромовисмутаты, метилвиологен, кристаллическая структура, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X21020045

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекает химия органических-неорганических гибридных соединений [1–4]. Существенное внимание уделяется изучению гибридных галовисмутатов [5–7], обладающих полупроводниковыми и пьезоэлектрическими свойствами, а также характерными для данного класса соединений фотохромизмом, термохромизмом и люминесценцией [8–12]. Одни из наиболее изучаемых галовисмутатов – галовисмутаты метилвиологена (MV^{2+}). Хлоровисмутаты метилвиологена характеризуются фотохромизмом [9, 13, 14]. Иодовисмутат $[MV][BiI_5]$ [15] и смешанные галовисмутаты метилвиологена $[MV][BiCl_2I_3]$ [16] и $[MV][BiBr_{3.8}I_{1.2}]$ [17] имеют необычные оптические свойства, связанные с аномально низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны (E_g). Узкая энергетическая щель между валентной зоной $5p$ I и зоной проводимости $6p$ Bi, связанная с наличием в кристаллической структуре этих соединений

линейных цепей с *транс-транс*-расположением атомов Bi–I–Bi–I [18], обуславливает их черную окраску и потенциальную возможность использования этих соединений в качестве светопоглощающих материалов в солнечной энергетике. Ранее [19] нами был предложен способ нанесения $[MV][BiI_5]$ на оксидные подложки, основанный на термическом разложении сольвата $[MV]_3[Bi_2I_9]_2 \cdot 3DMF \cdot H_2O$, кристаллизующегося из раствора ДМФА/ H_2O .

Среди галовисмутатов метилвиологена, содержащих атомы галогена одного вида, наиболее изучены хлоровисмутаты. Известно 12 соединений, в которых отношение $MV : Bi$ изменяется от 3 : 2 до 2 : 3 [9, 13, 14, 17, 20]. Среди иодовисмутатов метилвиологена структурно охарактеризованы четыре соединения с отношением $MV : Bi$ от 3 : 2 до 3 : 4 [15, 19, 21]. И, наконец, известны два полиморфа $[MV][BiBr_5]$ [22]. В рамках данной работы мы изучили условия получения новых бромовисмутатов метилвиологена из водных и диметилформамидных растворов, а также их свойства для определения возможности применения этих

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21020045.

соединений в качестве прекурсоров для получения [MV][BiBr₃].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [MV]I₂. К раствору 4,4'-бипиридина (25.0 г, 0.160 моль, Aldrich, 98%) в 50 мл этанола добавляли CH₃I (19.6 мл, 0.315 моль, Sigma-Aldrich, чистота ≥99%) и оставляли перемешиваться в течение суток в закрытом сосуде при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход 62.6 г (90%). ¹H ЯМР (D₂O, 600 МГц), δ, ppm: 9.06 (d, 4H, Py), 8.54 (d, 4H, Py), 4.51 (s, 6H, CH₃).

Синтез [MV]Br₂. К раствору [MV]I₂ (4.50 г, 10.2 ммоль) в 20 мл H₂O добавляли при тщательном перемешивании AgBr (4.98 г, 26.4 ммоль). Выпавший оранжево-красный осадок отфильтровывали, а оставшийся раствор [MV]Br₂ упаривали до образования сухого [MV]Br₂. Выход 1.70 г (48%).

Синтез I. К раствору [MV]Br₂ (1.67 г, 4.83 ммоль) и KBr (6.00 г, 50.4 ммоль) в 30 мл H₂O приливали раствор Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 7 мл H₂O. Выпавший оранжевый осадок [MV]₃[BiBr₆]₂ · 2H₂O (I) отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Выход 1.43 г (45%). Монокристаллы I получены при высыхании раствора, содержащего [MV]Br₂ (0.25 г, 0.72 ммоль) и BiBr₃ (0.43 г, 0.96 ммоль) в 15 мл смеси ДМФА и H₂O, взятых в соотношении 2 : 1. Показано (рис. S1), что продукт, образующийся из смеси ДМФА и H₂O, в отличие от продукта, выпадающего из водного раствора (рис. S2), неоднородный и содержит неидентифицированную примесь.

Кристаллы II и III (минорная фаза) получены при взаимодействии I (0.50 г, 0.25 ммоль) с 7 мл концентрированной HBr при 90°C с последующим охлаждением раствора до комнатной температуры и выдерживанием его на воздухе практически до полного высыхания.

Кристаллы IV отобраны из продукта взаимодействия раствора [EtV]I₂ (0.70 г, 1.50 ммоль) в 10 мл H₂O, подкисленного HBr до pH 1, с раствором Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (0.780 г, 1.61 ммоль) и KBr (4.00 г, 33.6 ммоль) в 10 мл H₂O.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Экспериментальные данные для соединений I–IV получены на дифрактометре Bruker SMART APEX3 (λ(MoK_α), графитовый монохроматор) (табл. 1). Поглощение I–IV учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS [23]). Псевдомороздрическое и центросимметричное двойникование в структуре III (два параметра

ромбической ячейки практически одинаковы, соотношение доменов 0.30 : 0.28 : 0.22 : 0.20) приводит к невозможности корректного учета поглощения. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточнялись. Структуры I, II и IV уточнены полноматричным анизотропным МНК. В структуре III анизотропно уточнены лишь атомы Bi и Br. Атомы водорода частично локализованы из разностных синтезов Фурье, частично рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [24]. Экспериментальные данные для структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1982671–1982674).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α, позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений 2θ = 5°–55° для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проводили с помощью программы TOPAS 4.2 [25]. Уточнение по Ритвельду выполняли с использованием структурных моделей I и CCDC 829529 [22] (рис. S2).

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics модель QE65000 в диапазоне частот 11000–50000 см⁻¹ при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах функция Кубелки–Мунка [26]—энергия квантов света. Для получения функции Кубелки–Мунка использовали уравнение:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d},$$

где $F(R_d)$ — абсолютное отражение слоя образца. Ширину запрещенной зоны оценивали экстраполяцией линейной части соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$.

Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью теплоанализатора SDT Q600 V8.3 Build 101 Module DSC-TGA. Образец нагревали со скоростью 10 град/мин от 25 до 320°C с потоком воздуха 250 мл/мин в открытой алюминиевой посуде.

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III (600.31 МГц) в D₂O при 303 К.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, содержащей платиновую пластинку в качестве вспомогательного электрода и пластинку FTO с нанесенной пастой из

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I–IV

Параметр	I	II	III	IV
Формула	$C_{36}H_{46}Bi_2Br_{12}N_6O_2$	$C_{12}H_{28}BiBr_7N_2O_6$	$C_{18}H_{21}BiBr_9N_3$	$C_{14}H_{23.68}BiBr_6N_2O_{2.34}$
<i>M</i>	1971.67	1064.71	1207.55	945.91
<i>T</i> , К	296(2)	294(2)	296(2)	120(2)
Сингония	Триклинная	Тетрагональная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр., <i>Z</i>	$P\bar{1}$, 1	$P\bar{4}n2$, 2	$Pmn2_1$, 4	$P2_1/c$, 4
<i>a</i> , Å	8.1691(5)	9.6292(3)	21.0339(8)	18.9675(11)
<i>b</i> , Å	12.4871(7)	9.6292(3)	12.0033(4)	9.8611(6)
<i>c</i> , Å	13.3837(8)	15.1101(5)	12.0068(4)	14.0499(9)
α , град	88.139(2)	90	90	90
β , град	82.580(2)	90	90	103.362(2)
γ , град	76.417(2)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1315.95(14)	1401.03(10)	3031.43(18)	2556.8(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.488	2.524	2.646	2.457
μ , мм ⁻¹	15.823	16.301	17.692	16.285
<i>F</i> (000)	906	980	2192	1734
Размер образца, мм	0.12 × 0.10 × 0.04	0.24 × 0.24 × 0.20	0.38 × 0.32 × 0.02	0.26 × 0.22 × 0.20
Интервал θ , град	2.271, 30.080	2.508, 30.497	2.399, 28.309	2.207, 28.282
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число измеренных отражений	28021	20946	50683	58545
Число независимых отражений, <i>R_{int}</i>	7738, 0.0487	2151, 0.0450	8060, 0.0681	6349, 0.0667
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	100.0%	99.4%	99.8	99.9%
Пропускание max, min	0.0991, 0.0346	0.0998, 0.039	0.0962, 0.0364	0.7458, 0.3488
Число параметров	7738/0/268	2151/0/72	8060/41/143	6349/90/308
<i>S</i>	1.006	1.057	1.507	1.289
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0362, 0.0822	0.0206, 0.0404	0.0752, 0.2039	0.0422, 0.1010
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все данные)	0.0611, 0.0908	0.0294, 0.0428	0.0863, 0.2115	0.0615, 0.1090
Параметр Флэка	–	–0.038(8)	–	–
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	0.887, –0.984	0.375, –0.390	5.957, –1.538	1.672, –1.586

графитового порошка (30 мг), соединения I (20 мг) и нафьона (10 мкл) в качестве рабочего электрода. Площадь рабочей поверхности электрода составляла 0.7 см². Электрод сравнения

(Ag/AgCl, KCl_{нас}) был помещен в насыщенный раствор KCl, а контакт с основным раствором осуществлялся с помощью солевого мостика. Измерения проводили в 0.1 М фосфатном буферном

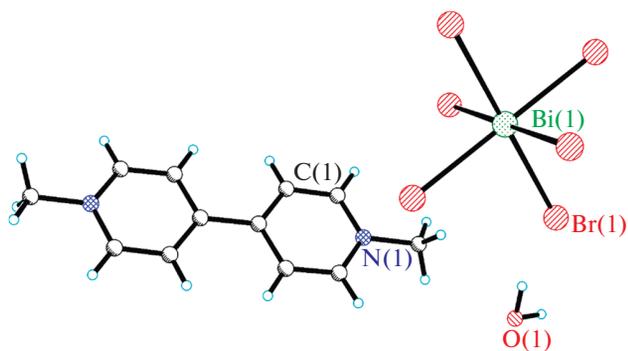


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

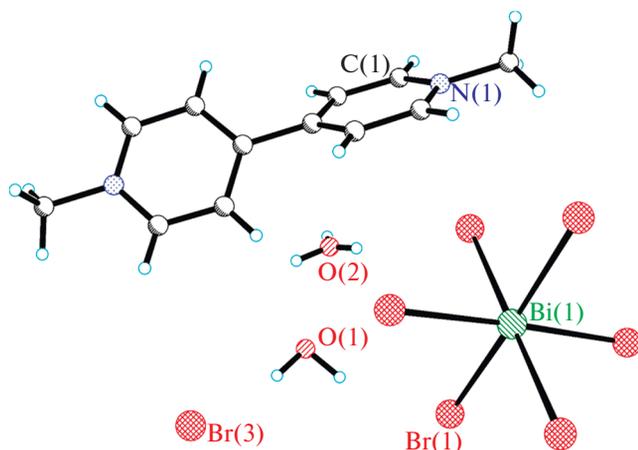


Рис. 2. Фрагмент структуры II.

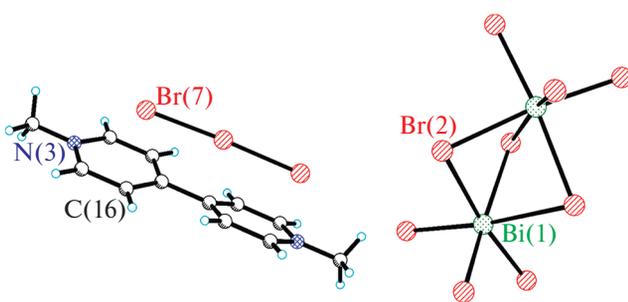


Рис. 3. Фрагмент структуры III.

растворе с pH 7.5. Скорость сканирования потенциала составляла 50 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

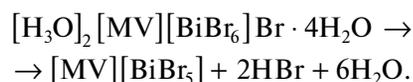
При взаимодействии водных растворов $[MV]Br_2$ и бромовисмутата калия (раствор, содержащий $Bi(NO_3)_3$ и KBr) в мольном соотношении

3 : 1 ($MV^{2+} : Bi^{3+}$) образуется мелкокристаллический однофазный (по данным РФА, рис. S2a) продукт I. Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 8.1771(2)$, $b = 12.5077(3)$, $c = 13.3979(4)$ Å, $\alpha = 88.302(2)^\circ$, $\beta = 82.765(2)^\circ$, $\gamma = 76.270(2)^\circ$, $R_{exp} = 1.28\%$, $R_{wp} = 3.75\%$, $R_p = 2.88\%$, $GOF = 2.94$. Монокристаллы I получены при высыхании на воздухе раствора $BiBr_3$ и $MVBr_2$ в смешанном растворителе ДМФА/ H_2O . Структура I представлена кристаллографически независимыми катионами MV^{2+} и двумя анионами $[BiBr_6]^{3-}$ с кристаллографической симметрией -1 (рис. 1). Кратчайший контакт $Br...Br$ (3.75 Å) связывает анионы в 1D-цепочку. Соединение I изоструктурно $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$ [20].

Взаимодействие I с концентрированной HBr приводит к выделению бесцветных кристаллов II в качестве основной фазы. Структура II образована катионами $[MV]^{2+}$ и H_3O^+ , анионами $[BiBr_6]^{3-}$, Br^- и молекулами кристаллизационной воды (рис. 2). Хотя объективно локализовать все атомы H иона H_3O^+ не удалось (ион разупорядочен вокруг оси 2), расстояния $O(2)...O$ (2.65 Å) и $O(2)...Br$ (3.07 Å) позволяют однозначно выбрать расположение H_2O и H_3O^+ . Атом Bi аниона $[BiBr_6]^{3-}$ находится в особой точке оси -4 , катион MV^{2+} обладает кристаллографической симметрией 222. Кратчайший контакт $Br...Br$ равен 4.14 Å.

Наряду с фазой II обнаружена также минорная фаза III, образовавшаяся, по-видимому, в результате присутствия небольшого количества Br_2 в HBr . Структура III содержит катионы $[MV]^{2+}$, анионы $[Bi_2Br_9]^{3-}$ и Br_3^- (рис. 3). Один из двух кристаллографически независимых катионов разупорядочен около плоскости m . Кратчайшие контакты $Br...Br$ (3.83–3.96 Å) образованы между атомами Br анионов разного типа.

Соединение II нестабильно при выдерживании на воздухе. Бесцветные кристаллы II медленно изменяют свою окраску на красную при комнатной температуре. По данным ТГА (рис. S3), соединение II начинает разлагаться при комнатной температуре и имеет максимальную скорость разложения при 110°C. Потеря массы отвечает потере двух молекул HBr и шести молекул H_2O (теоретическая потеря массы – 25.35%; наблюдаемая потеря массы – 25.02%) согласно уравнению:



Полученное при разложении II соединение, стабильное до 285°C, является, по данным РФА, бромовисмутатом метилвиологена $[MV][BiBr_5]$ (рис. S26) [22]. Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P2_1/c$, $a = 5.8626(1)$, $b = 16.2766(4)$, $c =$

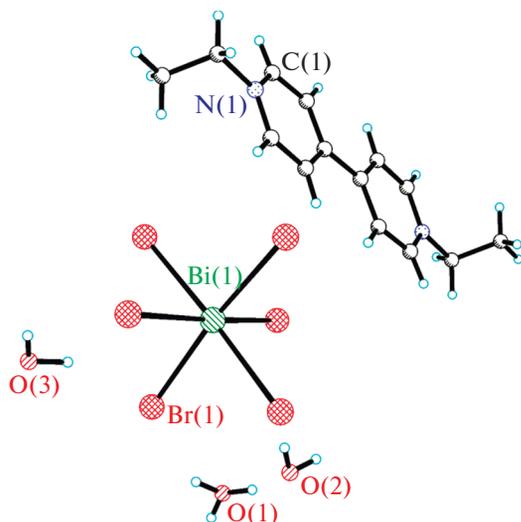


Рис. 4. Фрагмент структуры IV.

$= 10.3915(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.656(2)^\circ$, $R_{exp} = 1.31\%$, $R_{wp} = 2.78\%$, $R_p = 2.19\%$, $GOF = 2.12$. Значение оптической ширины запрещенной зоны (E_g) полученного $[MV][BiBr_5]$ составляет 2.12 эВ (рис. S4a), что на ~ 0.7 эВ ниже значений E_g для островных бромовисмутатов, не содержащих катионов, обладающих высоким сродством к электрону, и ниже значения для соединения I ($E_g = 2.35$ эВ) (рис. S4б). Столь низкие значения ширины запрещенной зоны характерны для всех соединений с линейными 1D-анионами $[BiX_5]^{2n-}$ [15–18, 27]. Возможность получения $[MV][BiBr_5]$ из сольвата II наряду с ранее обнаруженной возможностью получения $[MV][BiI_3]$ из сольвата $[MV]_3[Bi_2I_9]_2 \cdot 3DMF \cdot H_2O$ открывает перспективы для нанесения галовисмутатов на оксидные подложки в качестве светопоглощающих материалов.

Нами была предпринята попытка получить кислый бромовисмутат этилвиологена (Et – этилвиологен), аналогичный кислому бромовисмутату метилвиологена. Был выделен плохо закристаллизованный образец, содержащий кристаллы кислого бромовисмутата $[H_3O][EtV][BiBr_6] \cdot 1.34H_2O$ (IV). В структуре IV оба кристаллографически независимых катиона этилвиологена EtV^{2+} имеют симметрию -1 (в одном из них этиловый фрагмент разупорядочен в соотношении 0.70 : 0.30), анион $[BiBr_6]^{3-}$ разупорядочен в соотношении 0.81 : 0.19, заселенность позиций атомов O катионов H_3O^+ и кристаллизационных молекул H_2O равна 0.81, 0.72, 0.81 (рис. 4). Около атома O(1) (заселенность 0.81) однозначно локализованы три позиции атомов H. Таким образом, позиции O(2,3) (одна из них или обе) частично заселены ионом оксония. По-

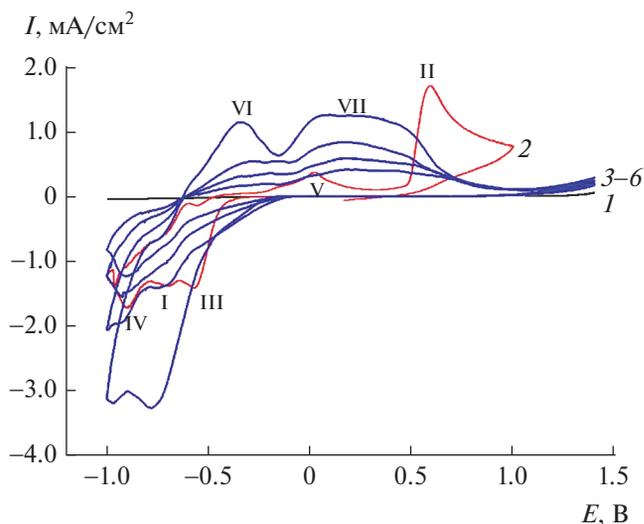


Рис. 5. Последовательные циклические вольтамперограммы I в 0.1 М фосфатном буферном растворе, показаны циклы 1–4 (кривые 3–6). Для сравнения приведены первые циклы циклических вольтамперограмм $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ (2) и пластинки FTO (1), полученные в аналогичных условиях.

лученное соединение медленно разлагается при комнатной температуре. Образование при этом продуктов с низкими величинами E_g не наблюдается.

Электрохимическое поведение I, нанесенного в виде пасты на графитовый электрод, в фосфатном буферном растворе близко к наблюдавшемуся для иодовисмутатов метилвиологена, в частности для $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ [16], но имеет свои отличия. В области потенциалов от -0.5 до -1.0 В наблюдаются три пика восстановления (I, III и IV на рис. 5). Эти пики для $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ отнесены [16] к пикам восстановления висмута и метилвиологена. Особенностью циклических вольтамперограмм I является более раннее начало восстановления (пик III, -0.2 В) по сравнению с $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$ (-0.45 В). На кривой окисления наблюдаются выраженные пики неправильной формы (VI и VII) в той же области потенциалов, что и пик V для $[MV]_3[Bi_2I_{11}]I$. Окисление I происходит при потенциалах более $+1.0$ В, и в этом отношении он значительно устойчивее иодовисмутата, который окисляется уже при потенциале $+0.5$ В (пик II, рис. 5). В процессе циклирования I происходит значительное уменьшение токов, по-видимому, связанное с его электрохимическим разложением при восстановлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы четыре новых гибридных бромовисмутата виологе-

нов. Соединение I изоструктурно хлоровисмутату метилвиологена $[MV]_3[BiCl_6]_2 \cdot 2H_2O$. В структуре III обнаружены полибромид-анионы Br_3^- и анионы $[Bi_2Br_9]^{3-}$. Установлено, что разложение кислого бромовисмутата-бромиды II приводит к образованию ранее известного бромовисмутата $[MV][BiBr_5]$ с относительно низким значением оптической ширины запрещенной зоны. Аналогичные продукты при разложении кислого бромовисмутата этилвиологена IV не обнаружены. Принципиальная возможность получения галовисмутатов метилвиологена в результате термического разложения прекурсоров [16] и показанная в данной работе возможность получения в результате термического разложения прекурсора однофазного бромовисмутата $[MV][BiBr_5]$ открывают перспективы для нанесения галовисмутатов с низкими значениями ширины запрещенной зоны на оксидные подложки. В то же время реальные методики нанесения светопоглощающих слоев из гибридных галовисмутатов отсутствуют, что требует дальнейших исследований в этой области.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Fig. S1. XRD pattern of I (from DMF/H₂O).

Fig. S2. X-ray Rietveld refinement profiles for I (from H₂O) and $[MV][BiBr_5]$.

Fig. S3. DSC-TGA curves for II.

Fig. S4. The reflectance spectra of $[MV][BiBr_5]$ and I.

Cif-файлы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Correa-Baena J.-P., Abate A., Saliba M. et al.* // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 3. P. 710. <https://doi.org/10.1039/C6EE03397K>
2. *Semenova A.A., Tarasov A.B., Goodilin E.A.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 479. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.001>
3. *Yan K.Y., Long M.Z., Zhang T.K. et al.* // JACS. 2015. V. 137. № 13. P. 4460. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00321>
4. *Zhidkova M.N., Aysina K.E., Kotov V.Y. et al.* // Electrochim. Acta. 2016. V. 219. P. 673. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.065>
5. *Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 10. P. 1655. <https://doi.org/10.1134/S0022476619100111>
6. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 111. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020049>
7. *Buikin P.A., Rudenko A.Y., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 6. P. 373. <https://doi.org/10.1134/s1070328418060015>
8. *García-Fernández A., Marcos-Cives I., Platas-Iglesias C. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 13. P. 7655. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00629>
9. *Leblanc N., Bi W., Mercier N. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 13. P. 5824. <https://doi.org/10.1021/ic901525p>
10. *Lin R.-G., Xu G., Wang M.-S. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 3. P. 1199. <https://doi.org/10.1021/ic301181b>
11. *Piecha-Bisiorek A., Mencil K., Kinzhybalov V. et al.* // CrystEngComm. 2018. V. 20. № 15. P. 2112. <https://doi.org/10.1039/C8CE00140E>
12. *Jakubas R., Gagor A., Winiarski M.J. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59(6). P. 3417. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03193>
13. *Xu G., Guo G.-C., Wang M.-S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 18. P. 3249. <https://doi.org/10.1002/anie.200700122>
14. *Leblanc N., Allain M., Mercier N. et al.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 6. P. 2064. <https://doi.org/10.1021/cg2003244>
15. *Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>
16. *Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al.* // JACS. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. <https://doi.org/10.1021/ja206171s>
17. *Leblanc N., Mercier N., Allain M. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
18. *Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. <https://doi.org/10.1039/c7nj04948j>
19. *Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Simonenko N.P. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 154. P. 430. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.08.017>
20. *Blachnik R., Jaschinski B., Reuter H. et al.* // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. № 12. P. 874. <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.12.874>
21. *Wang P., Chen Z.-R., Li H.-H.* // J. Cluster Sci. 2020. V. 31. P. 943. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01699-1>
22. *Bi W.H., Leblanc N., Mercier N. et al.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. <https://doi.org/10.1021/cm9016003>
23. *Sheldrick G.M.* // SADABS, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
24. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
25. *Caelho A.* // TOPAS 4.2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, 2009.
26. *Kubelka P., Munk F.* // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
27. *Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. <https://doi.org/10.1002/chem.201703747>