

УДК 54-386:661.856:541.6:546.42:546.43:548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДВУЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ {Cu—M} (M = Cu, Sr, Ba) НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**© 2009 В.В. Горинчой<sup>1</sup>, Ю.А. Симонов<sup>2</sup>, С.Г. Шова<sup>2</sup>, В.Н. Шофрански<sup>1</sup>, К.И. Туртэ<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт химии Академии наук Молдовы, Кишинев<sup>2</sup>Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, Кишинев

Статья поступила 5 августа 2008 г.

С доработки — 9 сентября 2008 г.

При взаимодействии салицилатов *s*-элементов с нитратом меди синтезированы гетерометаллические комплексы [CuSr(SalH)<sub>4</sub>(DMAA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**II**) и [CuBa(SalH)<sub>4</sub>(DMAA)<sub>4</sub> × (H<sub>2</sub>O)] (**III**), а из смеси **III** и сульфата ванадила выделены кристаллы гомоядерного комплекса [CuCu(SalH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMAA (**I**). Исследование монокристаллов выделенных соединений методом рентгеноструктурного анализа показало, что все они имеют форму "фонарик" и относятся к двум пространственным группам симметрии: **I** к триклинной группе симметрии *P*-1 с параметрами ячейки  $a = 9,9083(2)$ ,  $b = 10,5077(3)$ ,  $c = 10,9512(3)$  Å,  $\alpha = 112,736(2)$ ,  $\beta = 114,0800(10)$ ,  $\gamma = 93,131^\circ$ ; **II** и **III** — к тетрагональной группе *P*4/*n* с параметрами  $a = b = 16,3180(3)$ ,  $c = 8,7838(2)$  Å для **II** и  $a = b = 16,362(3)$ ,  $c = 8,920(1)$  Å для **III**. Атом меди находится в квадратно-пирамидальной координации. Координационное число Sr и Ba равно 8, а их координационные полиэдры можно представить как томсоновский куб. Карбоксильные группы координируют по *син*—*син*-мостиковому типу. Атом кислорода гидроксильной группы салициловой кислоты не участвует в координации, но участвует в образовании внутрисферных водородных связей с карбоксильными группами. В упаковке молекул в кристалле главную роль играют водородные связи молекул воды и сольватных молекул DMAA, а также π—π-взаимодействие между ароматическими частями димеров.

**Ключевые слова:** синтез, гомо- и гетеродвухядерные салицилаты, медь, рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

В обзоре [ 1 ] приведены данные по синтезу и исследованию координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов с салициловой кислотой, в которых указывается, что сама кислота и ее анионы (SalH<sub>2</sub>, SalH<sup>-</sup>, Sal<sup>2-</sup>) могут быть моно-, би-, три- и более дентатными лигандами. Особенность салициловой кислоты состоит в том, что в координации к комплексообразователю могут участвовать одна или обе функциональные группы лиганда: —COOH и —OH [ 1—3 ]. В результате образуются гомо- и гетероядерные салицилаты металлов, при этом ион Vi<sup>III</sup> наиболее предрасположен к образованию гетероядерных салицилатов. Партнерами этого металла обычно являются титан, ниобий, тантал, медь и др. В состав таких комплексов иногда входят и другие лиганды, такие как основания Шиффа, ацетилацетон, вода, алкокси-анион и др.

Следует отметить, что комплексы салициловой кислоты с различными металлами нашли и некоторое практическое применение: они используются в качестве прекурсоров синтеза новых соединений, в повышении антикоррозионной защиты моторов внутреннего сгорания [ 4—6 ], а также в поиске новых активных биологических средств [ 7 ].

\* E-mail: turtac@yahoo.com

Широко известно, что карбоксильная группа выступает как полидентатный лиганд, имея дентатность от 1 до 4 [8]. При широкой гамме осевого лиганда L (H<sub>2</sub>O, пиридин, хинолин, α- и β-пиколин, мочевины, и т.д.) в кристалле реализуются двуюдерные соединения типа [LCu(R—COO)<sub>4</sub>CuL]. По данным Кэмбриджского банка структур данного типа насчитываются более ста. Замена L на насыщенный амин приводит к радикальным структурным перестройкам, и при тех же соотношениях металл—кислотный остаток образуются полимерные (L = *n*-толуидин, анилин) или мономерные (L = NH<sub>3</sub>) соединения [9].

Кроме вышеуказанных комплексов, в настоящее время известно 19 соединений (КБСД), где содержится двухъядерный фрагмент {Cu—M<sup>2+</sup>}, в котором ионы металлов связаны четырьмя карбоксильными *син—син*-мостиками. Среди них есть и содержащие щелочно-земельные элементы, как то [1,2,2,2,2,-пента-аква-тетраakis(μ<sub>2</sub>-(2-хлоропентокси)-этанолато-О,О')-медь(II)-кальций(II)] [10], [бис((μ<sub>3</sub>-N,N,N-триэтилглицинато-О,О,О')-трис(μ<sub>2</sub>-N,N,N-триэтилглицинато-О,О')-(нитрато-О)-кальций-медь(II))тетранитрат пентагидрат] [11] или редкие земли [декаakis(μ<sub>2</sub>-хлороацетато-О)-окта-аква-тримедь(II)-дигольмий динитрат] [12], [декаakis(μ<sub>2</sub>-хлороацетато-О,О')-бис(хлороацетато-О)-окта-аква-тримедь(II)-бис-диспрозий дигидрат] [12], [декаakis(μ<sub>2</sub>-хлороацетато-О,О')-бис(хлороацетато-О)-окта-аква-дигадолиний(III)-тримедь(II) дигидрат] [13] и др.

Что касается комплексов меди(II) с салициловой кислотой, в литературе известно строение только двух димеров состава [H<sub>2</sub>OCu(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COO)<sub>4</sub>CuH<sub>2</sub>O]·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> [14] и [H<sub>2</sub>OCu(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)×COO)<sub>4</sub>CuEtOH] [15]. Другие димерные комплексы меди с салициловой кислотой не описаны.

Предметом исследования данной работы является комплексообразование меди и щелочно-земельных металлов с салициловой кислотой в среде диметилацетамида с целью получения гетероядерных соединений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соли Sr(SalH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O и Ba(SalH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O синтезированы при взаимодействии карбоната стронция или гидроксида бария с салициловой кислотой. Остальные реактивы (CH<sub>3</sub>OH, диметилацетамид ≡ DMAA, THF) были покупными и дополнительно не очищали.

**Синтез [CuCu(SalH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2DMAA (I).** К раствору 0,3 г (0,26 ммоль) [CuBa(SalH)<sub>4</sub>×(DMAA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (методика синтеза приведена ниже) в 15 мл метанола добавляли при постоянном перемешивании 0,057 г (0,26 ммоль) VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, растворенные в 10 мл воды. Через 40 мин перемешивания зеленый раствор отфильтровывали. Из фильтрата в течение 10 дней выпали темно-зеленные кристаллы в виде прямоугольных призм. Выход — 0,16 г (72 %). Результаты элементного анализа: найдено, %: С 48,52, Н 4,63, N 3,26. Для C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>16</sub> вычислено, %: С 48,81, Н 4,77, N 3,16.

**Синтез [CuSr(SalH)<sub>4</sub>(DMAA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (II).** К раствору 6,29 г (15,12 ммоль) Sr(SalH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в 25 мл метанола добавляли при постоянном перемешивании 1,00 г (4,13 ммоль) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Через 30 мин раствор отфильтровывали и высушивали на водяной бане. К сухой массе добавляли смесь растворителей: 18 мл THF и 7 мл DMAA. После 20-минутного перемешивания при комнатной температуре полученный темно-зеленый раствор отфильтровывали и оставляли на воздухе при комнатной температуре. В течение 4 недель выпали темно-синие кристаллы в виде прямоугольных призм. Выход — 3,98 г (90 %). Результаты элементного анализа: найдено, %: С 49,60, Н 5,49, N 5,25, Cu 6,20, Sr 8,40. Для C<sub>44</sub>H<sub>58</sub>SrCuN<sub>4</sub>O<sub>17</sub> вычислено, %: С 49,57, Н 5,48, N 5,25, Cu 5,95, Sr 8,21.

**Синтез [CuBa(SalH)<sub>4</sub>(DMAA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (III).** К раствору 7,11 г (16,55 ммоль) Ba(SalH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O в 25 мл метанола добавляли при постоянном перемешивании 1 г (4,13 ммоль) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. Через 30 мин раствор отфильтровывали и высушивали на водяной бане. К сухой массе добавляли смесь растворителей: 18 мл THF и 7 мл DMAA. После 20-минутного перемешивания при комнатной температуре полученный темно-зеленый раствор отфильтровывали и оставляли на

## Кристаллографические характеристики комплексов I—III

Характеристика	I	II	III
Брутто-формула	$C_{36}H_{42}Cu_2N_2O_{16}$	$C_{44}H_{58}SrCuN_4O_{17}$	$C_{44}H_{58}BaCuN_4O_{17}$
$M$	885,80	1066,10	1115,82
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Пространственная группа	$P-1$	$P4/n$	$P4/n$
$a, b, c, \text{Å}$	9,9083(2), 10,5077(3), 10,9512(3)	16,3180(3), 16,3180(3), 8,7838(2)	16,362(3), 16,362(3), 8,920(1)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	112,736(2), 114,0800(10), 93,131(2)	90, 90, 90	90, 90, 90
$V, \text{Å}^3$	929,04(4)	2338,92(8)	2388,0(9)
$Z$	1	2	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,583	1,514	1,552
$\mu_{\text{Mo}}, \text{мм}^{-1}$	1,223	1,672	1,340
Области по углам $\theta, \text{град.}$	2,17—26,00	1,76—30,04	2,60—25,78
Ограничения по индексам	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-13 \leq l \leq 13$	$-22 \leq h \leq 22,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-12 \leq l \leq 12$	$-19 \leq h \leq 19,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-10 \leq l \leq 10$
Число отражений	25488	69437	78174
Число независимых рефлексов, $I > 2\sigma(I)$	3641 [ $R(\text{int}) = 0,0371$ ]	3432 [ $R(\text{int}) = 0,0900$ ]	2284 [ $R(\text{int}) = 0,0358$ ]
Полнота сбора данных до $\theta_{\text{max}}, \%$	99,5	100	99,3
Число уточняемых параметров	283	158	169
GOOF по $F^2$	1,032	1,090	1,075
Конечные $R$ -факторы $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0258,$ $wR_2 = 0,0712$	$R_1 = 0,0344,$ $wR_2 = 0,0857$	$R_1 = 0,0181,$ $wR_2 = 0,0445$
$R$ -факторы (все данные)	$R_1 = 0,0297,$ $wR_2 = 0,0730$	$R_1 = 0,0488,$ $wR_2 = 0,0922$	$R_1 = 0,0173,$ $wR_2 = 0,0449$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}, \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,358 и $-0,305$	0,506 и $-1,241$	0,347 и $-0,513$

воздухе при комнатной температуре. В течение 7 дней выпали темно-голубые кристаллы в виде прямоугольных призм. Выход — 4,23 г (91 %). Результаты элементного анализа: найдено, %: С 47,22, Н 5,23, N 4,76. Для  $C_{44}H_{58}BaCuN_4O_{17}$  вычислено, %: С 47,36, Н 5,23, N 5,02.

**Элементный анализ** (С, Н, N) веществ выполнили в группе элементного анализа Института химии Академии наук Молдовы; металлы определили в Центре метрологии и аналитических методов исследования Академии наук Молдовы на атомном абсорбционном спектрометре AAS-1N фирмы Карл Цейс.

**Рентгеноструктурные исследования.** Экспериментальный материал для соединений I—III получен при 100 К в дифрактометре Nonius Карра CCD на  $MoK_{\alpha}$ -излучении (графитовый монохроматор) методом  $\omega$ -2 $\theta$ -сканирования. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву экспериментальных данных. Интеграция интенсивностей и их шкалирование было проведено по программе DENZO и SKALEPACK [16].

Структуры I—III решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов по комплексу программ SHELX-97 [17].

Основные характеристики эксперимента, решения и уточнения структур приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы структур приведены в табл. 2

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре комплекса I

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Cu1—O1	1,967(1)	Cu1—O1 <sub>w</sub>	2,126(1)	C3—C4	1,380(3)	C8—C9	1,485(3)
Cu1—O2	1,977(1)	C1—C2	1,479(3)	C5—C6	1,372(4)	C9—C14	1,396(3)
Cu1—O3 <sup>1</sup>	1,965(1)	C2—C3	1,401(3)	C7—C6	1,397(3)	C9—C10	1,402(3)
Cu1—O4 <sup>1</sup>	1,966(1)	C2—C7	1,409(3)	C5—C4	1,384(4)	C10—C11	1,385(3)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
O3 <sup>1</sup> —Cu1—O4 <sup>1</sup>	86,90(6)	O4 <sup>1</sup> —Cu1—O2	89,86(6)	O4 <sup>1</sup> —Cu1—O1 <sub>w</sub>	98,27(5)		
O3 <sup>1</sup> —Cu1—O1	89,95(6)	O1—Cu1—O2	90,90(6)	O1—Cu1—O1 <sub>w</sub>	93,55(5)		
O4 <sup>1</sup> —Cu1—O1	168,13(5)	O3 <sup>1</sup> —Cu1—O1 <sub>w</sub>	100,46(5)	O2—Cu1—O1 <sub>w</sub>	91,32(5)		
O3 <sup>1</sup> —Cu1—O2	168,11(5)						

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре комплекса II и III

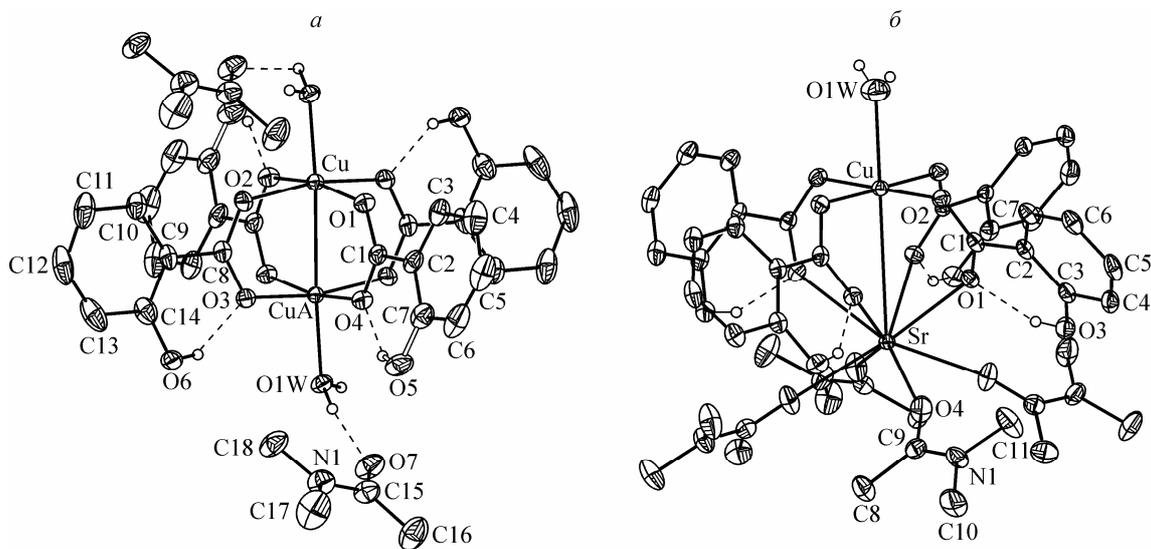
Связь	Соединение		Связь	Соединение		Связь	Соединение	
	$d$ , II (M = Sr)	$d$ , III (M = Ba)		$d$ , II (M = Sr)	$d$ , III (M = Ba)		$d$ , II (M = Sr)	$d$ , III (M = Ba)
Cu—O1 <sub>w</sub>	2,334(4)	2,266(2)	C2—C1	1,493(3)	1,498(2)	C5—C4	1,382(3)	1,384(3)
Cu—O2	1,952(1)	1,962(1)	C2—C3	1,408(3)	1,405(2)	C6—C5	1,387(3)	1,387(3)
M—O1	2,617(1)	2,747(1)	C2—C7	1,398(3)	1,397(2)	C7—C6	1,389(3)	1,387(2)
M—O4	2,640(1)	2,790(1)	C4—C3	1,401(3)	1,398(2)	C9—C8	1,512(3)	1,508(3)
M—O1 <sub>w</sub> <sup>4</sup>	2,832(4)	2,914(2)						
Угол	Соединение		Угол	Соединение		Угол	Соединение	
$\omega$ , II (M = Sr)	$\omega$ , III (M = Ba)	$\omega$ , II (M = Sr)		$\omega$ , III (M = Ba)	$\omega$ , II (M = Sr)		$\omega$ , III (M = Ba)	
O2 <sup>1</sup> —Cu—O2	179,89(8)	179,40(7)	O2 <sup>2</sup> —Cu—O2	90,0	90,0	O2—Cu—O1 <sub>w</sub>	89,95(4)	90,30(3)

и 3. Данные о структурах депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КБСД), № 695771 (для I), № 695772 (для II) и № 695770 (для III).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристалл построен из centrosymmetric димеров типа  $[\text{H}_2\text{OCu}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_4 \times \text{CuH}_2\text{O}]$ , ассоциированных посредством водородных связей обеих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с диметилацетамидом (рисунок, а). Параметры водородных связей:  $\text{O}_w\text{—H}\dots\text{O} = 2,726(3)$  и  $2,744(3)$  Å;  $\text{H}\dots\text{O}7 = 1,85$  и  $1,95$  Å;  $\angle\text{OH}\dots\text{O}$  равен  $183$  и  $167^\circ$ . Строение димерного комплекса, "фонарика" по [8, 14, 15], подобно моногидрату ацетата меди(II) [18]. Четыре карбоксильные группы носят мостиковый характер и связывают два атома меди на расстояние  $2,638(1)$  Å. Оно близко к другим подобным расстояниям в моногидрате ацетата меди  $2,608(3)$  [19, 18] и комплексах, содержащих замещенные ароматические карбоновые кислоты,  $2,595\text{—}2,651$  Å [10—12, 19—38]. Тетрагонально-пирамидальная координация меди образована четырьмя атомами кислорода четырех карбоксильных групп, среднее расстояние  $\text{Cu—O}$   $1,967(1)$  Å, и атомом кислорода молекулы воды с расстоянием  $2,126(1)$  Å. Последнее близко к цитируемым выше гидратным димерным комплексам [20—38] от  $2,111\text{—}2,170$  Å. Атом меди выходит из плоскости четырех

карбоксильных атомов кислорода в сторону  $\text{H}_2\text{O}$  на 0,200 Å. Оба кристаллографически незави-



Молекулярная структура комплекса **I** — *a*, молекулярная структура комплексов **II** и **III** — *б*

симые остатки салициловой кислоты выступают как монодепротонированный по карбоксильной группе анион. Гидроксильные группы протонированы, и их атом Н ответственен за внутримолекулярные водородные связи с карбоксильными группами. При этом остатки кислоты расположены так, что гидроксильная группа находится статистически во 2-м и 6-м положениях ароматического кольца с вероятностью 1/2.

В упаковке молекул в кристалле главную роль играют водородные связи молекул воды и сольватных молекул DMAA и  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие между ароматическими частями димеров.

Подчеркнем, что в **I** молекулы DMAA в координацию к металлу не входят, а выступают как сольватные, играя существенную роль в организации кристаллической структуры.

Соединения **II** и **III** изоструктурны и имеют собственную симметрию двухъядерного кластера  $C_{4v}$  (см. рисунок, *б*). В отличие от **I** в **II** и **III** молекулы DMAA не являются сольватными, а координируют щелочно-земельные элементы, входящие в димер. Рентгеноструктурные исследования показали, что проведенный в данных условиях синтез приводит к образованию соединений гетерометаллических димеров типа "фонарик", содержащих атомы Cu и Sr или Ba соответственно для **II** и **III**. Ранее нами было показано [39], что возможно внедрить щелочно-земельные ионы в матрицу  $\mu_3$ -оксо-карбоксильных комплексов железа. По-видимому, представленные выше условия синтеза способствуют "сборке" димерной молекулы.

В **II** и **III**, как и в **I**, реализована структура типа "фонарик" с существенным различием двух координационных узлов в ней. Расстояние Cu—Sr и Cu—Ba в димерах равно 3,618 и 3,740 Å соответственно. Атом меди находится в квадратно-пирамидальной координации с расстояниями Cu—O 1,952(1) и Cu—O(w) 2,334 Å. При сохранении расстояний в базисе тетрагональной пирамиды в **I** и **II—III**, в последних существенно отличается расстояние Cu—H<sub>2</sub>O (см. табл. 3). Выход меди из базиса в сторону молекулы H<sub>2</sub>O равен для **II** и **III** 0,002 и 0,010 Å соответственно. Координация щелочноземельных элементов существенно отлична от меди. Координационные числа Sr и Ba равны 8, а координационный полиэдр можно представить как томсоновский куб. Он образован четырьмя атомами кислорода четырех карбоксильных групп (расстояния для **II** — 2,617(1) Å, **III** — 2,747(1) Å) и четырьмя атомами кислорода DMAA — 2,640(1) и 2,790(1) Å соответственно. Эти расстояния сопоставимы с найденными в соединении  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMAA})_4]\}_n$  и  $\{[\text{FeBa}_2(\text{Sal})_2(\text{SalH})_3(\text{DMAA})_4(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  [40], а также в трехъядерных системах  $\{\text{Fe}_2\text{SrO}\}$  и  $\{\text{Fe}_2\text{BaO}\}$  [39]. Можно констатировать, что увеличение

координационной ёмкости ионов Sr и Ba, по сравнению с 3d-элементами, приводит к вовлечению в координацию молекул растворителя (DMAA).

В цитируемых выше работах по комплексам Cu—Ca [ 10, 11 ] реализовано подобное II—III координирование Ca.

Структурные функции и геометрия остатков салициловой кислоты в I—III одинаковы, они выступают как бидентатный лиганд, присоединенный к металлам по *син—син*-типу по карбоксильной группе. Гидроксильная группа протонирована, в координации участия не принимает. Отметим, что в II и III, так же как и в I, гидроксильная группа салицилатного остатка статистически распределена по двум позициям. Структурная роль OH-группы состоит в стабилизации димера через внутримолекулярную водородную связь O—H...O с координированными карбоксильными атомами кислорода (см. рисунок, б).

В формировании кристаллической структуры основную роль играют молекулы H<sub>2</sub>O, которые через O<sub>w</sub>—H...O (DMAA) организуют кластеры в цепи, направленные вдоль оси *c* кристалла. Между собой цепи взаимодействуют посредством взаимодействий C—H...π. Синтезированные соединения доказывают возможность формирования димеров типа моногидрата ацетата меди с включением в него одновременно *d*- и *s*-элементов.

Наши и литературные данные показывают, что в димерах данного типа возможна реализация гетероядерной структуры с существенно различными как по электронному строению, так и по геометрическим параметрам атомами металлов, что делает направление перспективным для поиска материалов с необычными магнитными свойствами [ 41 ].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тельженская П.Н., Шварц Е.М. // Координац. химия. – 1977. – **3**, № 9. – С. 1279.
2. Jagner S., Hazell R.G., Larsen K.P. // Acta Crystallogr. – 1976. – **B32**. – P. 548.
3. Aggett J., Crossley P., Hancock R. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – **31**, N 1. – P. 3241.
4. Boons C.H.M., Spala E., Van Dam W. Unsulfurized additive composition comprising salicylates for lubricating oils. Patent EP1489159 (A1) – 2004-12-22.
5. Amalraj A.J., Sundaravadivelu M.A., Regis P.P., Rajendran S. // J. Anti-Corrosion Meth. Mater. – 2001. – **48**, N 6. – P. 371.
6. Masato T., Osamu K., Junji A. et al. Lubricant composition and driving force transmitting system using same. Patent EP1816183 (A1) – 2007-08-08.
7. Roth G.J., Calverley D.C. // Blood. – 1994. – **83**, N 4. – P. 85.
8. Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ. – 1981. – **15**, № 3. – С. 129.
9. Симонов Ю.А., Яблоков Ю.В., Милкова Л.Н. Кристаллические структуры неорганических соединений. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 61.
10. Smith G., O'Reilly E.J., Kennard L.C.H., White A.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1985. – P. 243.
11. Chen X.-Ming, Mark T.C. // Polyhedron. – 1994. – **13**. – P. 1087.
12. Voroncova V.K., Galeev R.T., Shova S. et al. // Appl. Magn. Reson. – 2003. – **25**. – P. 227.
13. Tong M.-Liang, Wu Yu-L., Chen X.-Ming et al. // Chem. ResChin. Univ. – 1998. – **14**. – P. 230.
14. Аблов А.В., Куоссе Г.А., Димитрова Г.И. и др. // Кристаллография. – 1974. – **19**, № 1. – С. 168.
15. Yoneda K., Uchiyama K., Boettcher B., Inouye Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1993. – **66**. – P. 3815.
16. Otwinowski Z., Minor W. // Proc. X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, in Methods in Enzymology. Macromolecular Crystallography, Part A / ed. C.W. Carter and R.M. Sweet. – N.Y.: Academic Press, 1997. – **276**. – P. 307.
17. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Göttingen, 1998.
18. Nickerk J., Schoening F.R.L. // Acta Crystallogr. – 1953. – **6**, N 7. – P. 609.
19. Karipides A., White C. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1993. – **49**. – P. 1920.
20. Stachova P., Valigura D., Koman M. et al. // Polyhedron. – 2004. – **23**. – P. 1303.
21. Usabaliev B.T., Musaev F.N., Shnulin A.N., Mamedov Kh.S. // Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem). – 1982. – **8**. – P. 1400.
22. Longguan Z., Kitagawa S., Chag H.-C., Miyasaka H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. – 2000. – **342**. – P. 97.
23. Kristiansson O., Terenius L.-E. // J. Chem. Soc, Dalton Trans. – 2001. – P. 1415.
24. Brzyska W., Wolodkiewicz W., Rzacynska Z., Glowiak T. // Monatsh. Chem. – 1995. – **126**. – S. 285.

25. *Moncol J., Kavalirova J., Lis T. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2006. – **62**. – P. M3217.
26. *Wang W.-H., Liu W.-S., Wang Y.-W. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* – 2007. – **101**. – P. 297.
27. *Kawata T., Ohba S., Tokii T. et al.* // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1992. – **48**. – P. 1590.
28. *Deka K., Barooah N., Sarma R.J., Baruah J.B.* // *J. Mol. Struct.* – 2007. – **827**. – P. 44.
29. *Xue D.-X., Lin Y.-Y., Cheng X.-N., Chen X.-M.* // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – **7**. – P. 1332.
30. *Jaskova J., Miklos D., Korabik M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**. – P. 2711.
31. *PenGong Chen, Shan GaO, Ng S.W.* // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – **63**. – P. m2617.
32. *Du M., Bu X.-H., Guo Y.-M., Ribas J.* // *Chem. Eur. J.* – 2004. – **10**. – P. 1345.
33. *Yang Y.-Y., Chen X.-M., Ng S.W.* // *Aust. J. Chem.* – 1999. – **52**. – P. 983.
34. *Xiang S.-C., Hu S.-M., Zang J.-J. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – P. 2706.
35. *Cui Y., Zeng F.-K., Yan D.-C. et al.* // *Jiegou Huaxue. Chin. J. Struct. Chem.* – 1998. – **17**. – P. 5.
36. *Gao F., Wang R.-Y., Jin T.-Z. et al.* // *Polyhedron.* – 1997. – **16**. – P. 1357.
37. *Wang L.-Y., Igarashi S., Yukawa Y. et al.* // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 2318.
38. *Wang L.-Y., Igarashi S., Yukawa Y. et al.* // *Chem. Lett.* – 2003. – **32**. – P. 202.
39. *Prodius D., Turta C., Mereacre V. et al.* // *Polyhedron.* – 2006. – **25**. – P. 2175.
40. *Горинчой В.В., Туртэ К.И., Симонов Ю.А. и др.* // *Журн. координац. химии.* – 2009. – **35**, № 4. – С. 283 – 290.
41. *Geru I.I.* // *Appl. Magn. Res.* – 2000. – **19**. – P. 563.