

УДК 541.49:546.289.562:547.47.83

**СТРУКТУРА БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТОВ С КАТИОНАМИ РАЗЛИЧНОГО ТИПА:
(Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₂]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O],
ГДЕ H₄Cit — ЛИМОННАЯ КИСЛОТА, phen — 1,10-ФЕНАНТРОЛИН****И.И. Сейфуллина¹, Е.Э. Марцинко¹, Е.А. Чебаненко¹, О.В. Пирожок¹,
В.В. Дьяконенко², С.В. Шишкина^{2,3}**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: lborn@ukr.net

²Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

Статья поступила 18 октября 2016 г.

Разработаны методики и препаративно выделены продукты комплексообразования из систем: GeO₂—H₄Cit—phen—CH₃CN—H₂O (**I**) и GeO₂—H₄Cit—CuCl₂—phen—C₂H₅OH—H₂O (**II**) (phen — 1,10-фенантролин, H₄Cit — лимонная кислота). Комплексы (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O (**I**) и [Cu(phen)₂Cl]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O (**II**) охарактеризованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии и РСА. Соединения построены из centrosymmetric октаэдрических анионов [Ge(HCit)₂]²⁻, катионов Hphen⁺ (**I**) и [Cu(phen)₂Cl]⁺ (**II**), а также кристаллизационных молекул воды. Структурные единицы в кристаллах объединены системой водородных связей.

DOI: 10.15372/JSC20170314

Ключевые слова: диоксид германия, лимонная кислота, 1,10-фенантролин, хлорид меди(II), координационные соединения, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени получен значительный объем научной информации, свидетельствующий о эссенциальной роли германия(IV), биологической активности его органических и координационных соединений [1, 2], особенно с биолигандами, такими, как, например, лимонная кислота (главный промежуточный продукт метаболического цикла трикарбоновых кислот, играющий важную роль в системе биохимических реакций клеточного дыхания) [3]. На ее основе нами впервые был синтезирован и структурно охарактеризован ряд комплексных бис(цитрато)германатов с органическими катионами (протонированные органические азотсодержащие молекулы), а также разнометалльных с *s*-ионами и гексааквакатионами *d*-металлов (Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). Большинство из них оказались нетоксичными, перспективными для создания лекарственных препаратов, характеризующихся широким спектром фармакологического действия [4—9].

Настоящая работа спланирована как продолжение этих исследований. В качестве вторичного лиганда был выбран 1,10-фенантролин, широко используемый в супрамолекулярной химии, в частности, для создания лекарственных препаратов на основе координационных соединений биогенных металлов: некоторые из них запатентованы [10, 11]. Особенность лиганда 1,10-фенантролина заключается в том, что он способен играть самостоятельную роль органиче-

ского катиона, а также входит в координационное окружение одного или нескольких металло-центров комплексов различного типа: гетерометаллических, смешанно-лигандных, катион-анионных. Его дополнительное введение в такие соединения оказывает направленное влияние на их структурообразование. Это убедительно продемонстрировано на множестве примеров комплексов металлов различных электронных блоков, в частности, с гидроксикарбоновыми кислотами [3, 12—27].

Цель данного исследования: разработать методики и выделить препаративно продукты комплексообразования из систем: $\text{GeO}_2\text{—H}_4\text{Cit—phen—CH}_3\text{CN—H}_2\text{O}$ (I) и $\text{GeO}_2\text{—H}_4\text{Cit—CuCl}_2\text{—phen—C}_2\text{H}_5\text{OH—H}_2\text{O}$ (II), подтвердить их индивидуальность, охарактеризовать структуру и провести сравнение с ранее полученными подобными бис(цитрато)германатами(IV) [4—9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза соединений $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II) использовали GeO_2 (99,999 %), моногидрат лимонной кислоты (99 %), 1,10-фенантролин (99 %) (Aldrich), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 %) (Merck).

Синтез комплекса I проводили следующим образом: навески диоксида германия (0,2 ммоль), лимонной кислоты (H_4Cit) (0,4 ммоль) и 1,10-фенантролина (1,10-phen) (0,4 ммоль) растворяли в смеси 10 мл ацетонитрила и 10 мл воды ($t = 100^\circ\text{C}$) в результате длительного кипячения (8 ч) с обратным холодильником. Полученный раствор приобретал светло-розовую окраску, из него через 1 сутки выпадал кристаллический осадок белого цвета. Выход продукта — 70 %. Монокристаллы I пригодные для рентгеноструктурного анализа были отобраны из реакционной среды.

Синтез комплекса II проводили в два этапа. Предварительно взаимодействием навесок диоксида германия (0,5 ммоль) и лимонной кислоты (1 ммоль) в 50 мл воды получали раствор бис(цитрато)германатной кислоты, который упаривали при температуре 50°C до объема 10 мл. На втором этапе к нему прибавляли спиртовой раствор, содержащий 2 ммоль 1,10-фенантролина и 1 ммоль хлорида меди(II) в 10 мл 95 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Через сутки из полученной реакционной среды выпадал кристаллический осадок синего цвета. Выход продукта — 60 %. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращивали при испарении полученного раствора в течение 2 суток.

Состав комплексов определяли в результате элементного анализа: хлор — меркурометрически [28], углерод, водород и азот — с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, медь и германий — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin-Elmer.

Брутто-формула I $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{GeN}_4\text{O}_{17}$; вычислено, %: C 49,81, H 3,92, N 6,46, Ge 8,38; найдено, %: C 49,4, H 3,6, N 6,1, Ge 8,1.

Брутто-формула II $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{GeN}_8\text{O}_{20}$; вычислено, %: C 48,73, H 3,65, N 7,58, Cl 4,79, Cu 8,60, Ge 4,92; найдено, %: C 48,9, H 3,1, N 7,2, Cl 4,4, Cu 8,2, Ge 4,3.

ИК спектры поглощения ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) комплексов в виде таблеток с KBr записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin-Elmer.

Рентгеноструктурное исследование структур I и II. Кристаллы соединения I триклинные $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{GeO}_{14}) \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при 100 K $a = 6,8950(9)$, $b = 11,376(1)$, $c = 12,285(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 102,58(1)$, $\beta = 102,03(1)$, $\gamma = 106,09(1)^\circ$, $V = 865,7(2)\text{ \AA}^3$, $M_r = 867,26$, $Z = 1$, пространственная группа $P\bar{1}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0,976\text{ мм}^{-1}$, $D_{\text{выч}} = 1,663\text{ г/см}^3$, $F(000) = 446$.

Кристаллы соединения II триклинные $[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{GeO}_{14}) \cdot 2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ClCuN}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при 294 K $a = 10,2452(5)$, $b = 11,8008(8)$, $c = 13,4434(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 75,243(5)$, $\beta = 74,653(4)$, $\gamma = 77,762(5)^\circ$, $V = 1497,4(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$, пространственная группа $P\bar{1}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1,378\text{ мм}^{-1}$, $D_{\text{выч}} = 1,639\text{ г/см}^3$, $F(000) = 754$. Параметры элементарных ячеек и интенсивности 7462 отражений (независимых 3963, $R_{\text{int}} = 0,072$) для структуры I и 13191 отражение (независимых 6872, $R_{\text{int}} = 0,044$) для структуры II измерены на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK_α -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование).

Структуры расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [29, 30]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели "наездника" с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}}$ неводородного атома, связанного с данным атомом водорода ($n = 1,5$ для гидроксильных групп и молекул воды и $n = 1,2$ для остальных атомов водорода). Структуры уточнены по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до $wR_2 = 0,178$ по 3950 отражениям ($R_1 = 0,074$ по 2995 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,035$) в структуре **I** и до $wR_2 = 0,125$ по 6855 отражениям ($R_1 = 0,053$ по 4595 отражениям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 1,029$) в структуре **II**.

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов задепонированы в Кембриджском банке структурных данных (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1509112 для структуры **I** и CCDC 1509113 для структуры **II**).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам элементного анализа комплексов установлено, что в них реализуется следующее молярное соотношение: для **I** — Ge:цитрат:phen = 1:2:2; для **II** — Ge:M:цитрат:phen = 1:2:2:4.

Из данных РСА следует, что комплексы **I** и **II** представляют собой соединения катион-анионного типа, в которых роль аниона выполняет бис(цитрато)германат $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$, находящийся в частном положении, где координаты атома Ge совпадают с координатами центра симметрии, а катионом выступает протонированный по одному атому азота 1,10-фенантролин в случае комплекса **I** либо комплексный катион меди $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ в случае комплекса **II**.

Анион в $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**II**) (рис. 1) представляет собой centrosymmetричный комплекс. Координационный полиэдр атома Ge — искаженный октаэдр, образованный тремя парами атомов кислорода трех типов двух тридентатных хелатных HCit^{3-} лигандов: гидроксильный (атом O(3)), α -карбоксилатный (атом O(1)), β -карбоксилатный (атом O(4)) (см. рис. 1).

Как отмечалось в предыдущих работах [8, 9], длины связей Ge—O неэквивалентны. Длина гидроксильной связи Ge—O(3) (1,793(3) в **I** и 1,808(2) Å в **II**) намного короче, чем карбоксилатные связи Ge—O. В свою очередь, следует отметить, что карбоксилатные связи также отличаются между собой по длине: связь Ge—O(4) несколько длиннее, чем связь Ge—O(1) (1,939(3), 1,954(2) Å и 1,913(3), 1,904(3) Å для структур **I** и **II** соответственно).

В результате координации к Ge(IV) органического лиганда образуются пяти- и шестичленные металлоциклы. Шестичленный цикл Ge—O(3)—C(2)—C(3)—C(4)—O(4) находится в конформации *sofa* (атом O(3) отклоняется на $-0,8$ Å в **I** и **II** от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы Ge(1), O(4), C(2), C(3), C(4) с точностью 0,06 Å; параметры складчатости [31] приведены в табл. 1). Пятичленный цикл находится в конформации *конверт*. Атом O(3) отклоняется на $-0,5$ в **I** на $0,4$ Å в **II** от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы Ge(1), O(1), C(1), C(2) с точностью 0,01 Å.

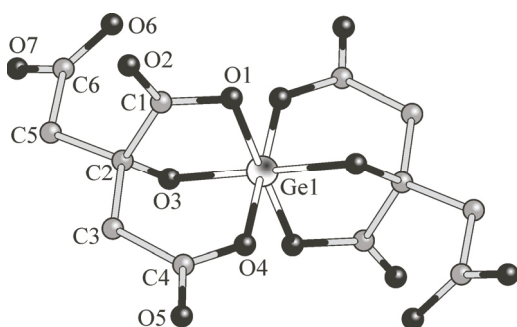


Рис. 1. Молекулярная структура аниона $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ в комплексах **I** и **II**

Т а б л и ц а 1

Параметры складчатости в структурах **I** и **II**

Соединение	S	Θ , град.	Ψ , град.
I	0,97	42,7	20,4
II	0,95	43,6	19,3

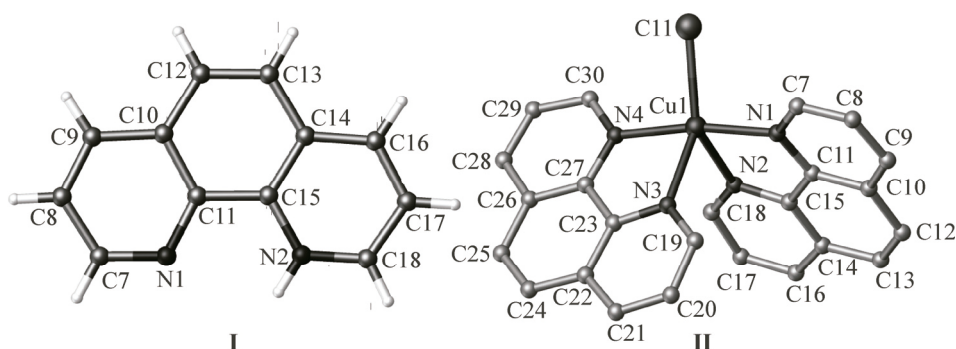


Рис. 2. Молекулярные структуры катионов в структурах I и II

Катион в структуре I представляет собой монопротонированный 1,10-фенантролин (рис. 2), о чем свидетельствуют выявленный из разностного синтеза электронная плотность атом водорода при N(2) и удлинение связи N(2)—C(15) 1,363(6) Å по сравнению с ее средним значением 1,339 Å [32].

Координационный полиэдр катиона $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ в структуре II представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (см. рис. 2). В экваториальной плоскости находятся атомы N(2), N(3), Cl(1), а в аксиальной — атомы N(1) и N(4). Изменение валентных углов в экваториальном направлении от идеального значения 120° колеблется в пределах 87,20(2)—137,17(9)°, а в аксиальном направлении в пределах 80,6(2)—95,14(9)° (идеальное значение 90°). Длины связей Cu(1)—N изменяются в пределах 1,974(3)—2,153(3) Å, а Cu(1)—Cl равна 2,277(3) Å (табл. 2).

В кристалле I катион и два аниона связаны друг с другом межмолекулярными водородными связями N(2)—H...O(3) (табл. 3). Присутствие кристаллизационных молекул воды приводит к образованию O—H...O межмолекулярных водородных связей, в результате чего в кристалле формируются слои вдоль кристаллографического направления $[-101]$ (рис. 3).

В кристалле II невозможны специфические межмолекулярные взаимодействия между катионом и анионом, но присутствие кристаллизационных молекул воды обуславливает образование O—H...O водородных связей с участием аниона. В результате в кристалле наблюдается чередование слоев, содержащих только катионы, и слоев, содержащих анионы, которые связаны мостиковыми молекулами воды. Между катионами в слое реализуются стэкинг-взаимодействия C(19)...C(26)' (2-x, 1-y, 1-z) 3,39 Å, C(23)...C(23)' (2-x, 1-y, 1-z) 3,35 Å и слабые межмолекулярные водородные связи C(16)—H(16)...C(24)' (π) (2-x, 2-y, 1-z) (H...C 2,76 Å, угол C—H...C 163°) и C(16)—H(16)...C(22)' (π) (2-x, 2-y, 1-z) (H...C 2,76 Å, угол C—H...C 156°). Водородные связи O—H...O между анионами и молекулами воды приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связи (Å) и валентные углы (град.) в структурах I и II

Параметр	I	II	Параметр	II
Ge(1)—O(4)	1,939(3)	1,954(2)	N(1)—Cu(1)—Cl(1)	95,13(9)
Ge(1)—O(1)	1,913(3)	1,905(3)	N(1)—Cu(1)—N(2)	80,86(13)
Ge(1)—O(3)	1,793(3)	1,808(2)	N(1)—Cu(1)—N(3)	91,93(11)
Cu(1)—N(1)		1,974(3)	N(2)—Cu(1)—Cl(1)	135,64(9)
Cu(1)—N(2)		2,148(3)	N(2)—Cu(1)—N(3)	87,20(12)
Cu(1)—N(3)		2,153(3)	N(3)—Cu(1)—Cl(1)	137,16(9)
Cu(1)—N(4)		1,978(3)	N(4)—Cu(1)—Cl(1)	94,39(9)
Cu(1)—Cl(1)		2,278(3)	N(4)—Cu(1)—N(2)	92,73(12)
			N(4)—Cu(1)—N(3)	80,65(11)

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей в структурах I и II

D—H...A	$d(D—H)$, Å	$d(H...A)$, Å	$d(D...A)$, Å	D—H...A, град.
Структура I				
O(7)—H(7A)...O(8) ¹	0,84	1,79	2,623(5)	169,3
C(5)—H5(A)...O(9)	0,99	2,41	3,362(9)	161,8
N(2)—H(2)...O(5)	0,88	1,86	2,641(5)	147,5
O(8)—H(8A)...O(4)	0,87	2,57	3,198(4)	130,0
O(8)—H(8A)...O(5)	0,87	1,94	2,811(5)	174,0
O(8)—H(8B)...O(6) ²	0,87	1,98	2,826(4)	162,5
O(9)—H(9A)...O(2) ³	0,87	2,00	2,817(8)	154,8
O(9)—H(9A)...O(9) ³	0,87	1,83	2,264(4)	108,6
O(9)—H(9B)...O(2)	0,87	1,97	2,831(7)	170,5
Структура II				
O(7)—H(7A)...O(8)	0,82	1,87	2,668(5)	163,6
O(8)—H(8A)...O(9)	0,85	1,88	2,723(6)	175,8
O(9)—H(9A)...O(10) ⁴	0,85	1,92	2,702(7)	152,3
O(9H)—(9B)...O(5) ⁵	0,85	2,02	2,821(5)	156,5
O(10)—H(10A)...O(6) ⁶	0,85	2,04	2,834(5)	154,3
O(10)—H(10B)...O(2)	0,85	1,94	2,756(6)	161,8

¹ +x, -1+y, +z; ² -x, 1-y, -z; ³ 1-x, 1-y, 1-z; ⁴ -1+x, +y, +z; ⁵ 1-x, 1-y, 2-z; ⁶ 1-x, 2-y, 2-z.

Результаты ИК спектроскопического исследования коррелируют с данными РСА. Наличие в ИК спектрах комплексов интенсивных полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ (3443, 3436 см^{-1} для I и II соответственно) согласуется с присутствием в их составе кристаллизационных молекул воды.

По данным РСА в комплексах I и II реализуется одинаковый бис(цитрато)германатный анион, что находит подтверждение в характере их ИК спектров: наличие вакантной карбоксильной группы $-\text{COOH}$ ($\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1700 \text{ см}^{-1}$) и карбоксилатных групп ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1670 \text{ см}^{-1}$)

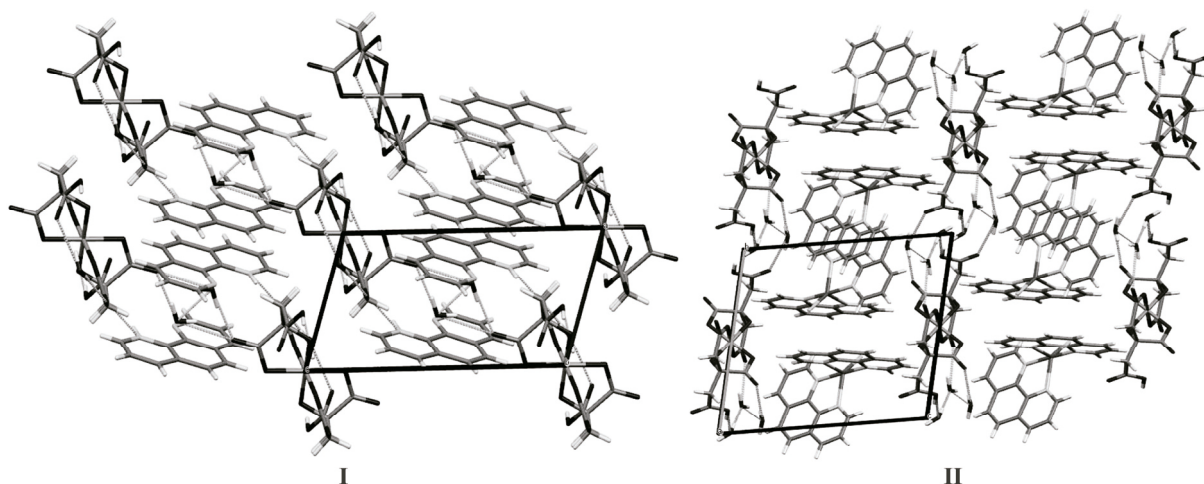


Рис. 3. Кристаллические структуры I и II (проекция вдоль кристаллографической оси b)

и $\nu_s(\text{COO}^-) \sim 1380 \text{ см}^{-1}$, а также $\nu(\text{C—O})$ алкоголятного типа $\sim 1072 \text{ см}^{-1}$ при отсутствии деформационных колебаний C—OH [33]. В ИК спектрах комплексов **I** и **II** в области колебаний $\nu(\text{Ge—O})$ зафиксирована полоса поглощения ($\sim 645 \text{ см}^{-1}$), что наблюдалось ранее в бис(цитрато)германатных анионах [4—9].

На основании совокупности полученных данных можно констатировать, что в **I** и **II** сохраняется не только такая же, как и в бис(цитрато)германатах с органическими катионами [4, 5], бариером и гексааквакатионами 3d-металлов [7—9] координируемая форма HCitr^{3-} , но и сам полиэдр германия GeO_6 (в связях участвуют атомы кислорода депротонированных двух карбоксильных и одной гидроксильной групп). На присутствие в соединениях **I** и **II** молекул 1,10-фенантролина указывает наличие в их ИК спектрах следующих полос поглощения: $\sim 1585, 1470 \text{ см}^{-1}$ скелетные колебания C—C кольца; $\sim 3064, 2918 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C—H})$; $1353, 1366 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C—N})$ (для **I** и **II** соответственно) [34]. В ИК спектре **I**, в отличие от **II**, присутствует полоса поглощения при 3098 см^{-1} , свидетельствующая о протонировании атома азота кольца 1,10-фенантролина, что согласуется с данными РСА.

Таким образом, впервые получены бис(цитрато)германатные комплексы с различными катионами: в **I** — протонированный по одному атому азота 1,10-фенантролин Hphen^+ , а в **II** — разнолигандный комплекс меди(II) $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$. На примере двух этих координационных соединений подтверждена способность 1,10-фенантролина играть роль как однозарядного органического катиона, так и лиганда в составе комплексного катиона второго иона металла. С учетом полученных ранее [4—9] и в настоящей работе данных можно утверждать, что бис(цитрато)германатные анионы являются своеобразными строительными блоками — металлотектонами, которые способны связывать катионы различной природы с образованием супрамолекулярных ансамблей — катион-анионных водородно-связанных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V.* // Odessa National University Herald. Chemistry. – 2015. – N 4. – P. 6 – 17.
2. *Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А.* // Хим.-фарм. журн. – 2012. – 46, № 11. – С. 3.
3. *Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W.* // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – 315, N 2. – P. 191 – 195.
4. *Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Марцинко Е.Э., Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. – 2006. – 51, № 12. – С. 2010 – 2017. *Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – 51. – P. 1892 – 1899.
5. *Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Марцинко Е.Э., Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. – 2007. – 52, № 4. – С. 550 – 555. *Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – 52. – P. 494 – 499.
6. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г.* // Укр. хим. журн. – 2011. – 77, № 9. – С. 3 – 6.
7. *Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. – 2010. – 55, № 9. – С. 1449 – 1455. *Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – 55. – P. 1366 – 1372.
8. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Песарогло А.Г., Сейфуллина И.И., Чураков А.В., Сергиенко В.С.* // Журн. неорганической химии. – 2011. – 56, № 8. – С. 1247 – 1253. *Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – 56. – P. 26 – 31.
9. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В.* // Журн. неорганической химии. – 2013. – 58, № 5. – С. 588 – 595. *Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – 58. – P. 515 – 522.
10. *Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М., Слюдкин О.П., Скорик Н.А.* // Патент РФ № 2190616, С07F1/08, А61К31/4745, А61Р35/00. Оpubл. 10.10.2002. База патентов на изобретения РФ.
11. *Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М., Слюдкин О.П., Скорик Н.А.* // Патент РФ № 2192861 А61К31/4745, А61К31/375, А61К31/282, А61Р35/00. Оpubл. 20.11.2002. База патентов на изобретения РФ.
12. *Abrahams B.F., Grannas M.J., McCormick L.J., Robson R., Thistlethwaite P.J.* // Cryst. Eng. Comm. – 2010. – N 12. – P. 2885 – 2895.

13. *Dong Gui-Ying, He Cui-Hong, Liu Tong-Fei, Cui Guang-Hua, Deng Xiao-Chen* // *Acta Cryst.* – 2011. – **E67**. – P. 1005 – 1006.
14. *Can-Yu Chen, Zhao-Hui Zhou, Shao-Yu Mao, Hui-Lin Wan* // *J. Coord. Chem.* – 2007. – **60**, N 13. – P. 1419 – 1426.
15. *Dagui Chen, Yongjing Wang, Zhang Lin, Feng Huang* // *J. Mol. Struct.* – 2010. – **966**. – P. 59 – 63.
16. *Malachy McCann, Fergal Humphreys, Vickie McKee* // *Polyhedron.* – 1997. – **16**, N 20. – P. 3655 – 3661.
17. *Xiaofeng Zhang, Deguang Huang, Chen Feng, Changneng Chen, Qiutian Liua, Licheng Sun* // *Acta Cryst.* – 2003. – **C59**. – P. m402 – m404.
18. *Subal Chandra Manna, Ennio Zangrando, Joan Ribas, Nirmalendu Ray Chaudhuri* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – P. 4592 – 4595.
19. *Ji-Jiang Wang, Dong-Sheng Li, Long Tang, Feng Fu, Li Guo, Zhu-Lian Zhang* // *Z. Kristallogr.* – 2007. – **222**. – P. 61 – 63.
20. *Gui-Ying Dong, Cui-Hong He, Tong-Fei Liu, Guang-Hua Cuia, Xiao-Chen Deng* // *Acta Cryst.* – 2011. – **E67**. – P. m1005–m1006.
21. *Rajat S., Susobhan B., Golam M.* // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – N 13. – P. 1018 – 1028.
22. *Yaqin Guo, Dongrong Xiao, Enbo Wang, Ying Lu, Jian Lu, Xinxin Xu, Lin Xu* // *J. Sol. St. Chem.* – 2005. – **178**. – P. 776 – 781.
23. *Jing Lu, De-Qing Chu, Jie-Hui Yu, Xiao Zhang, Ming-Hui Bi, Ji-Qing Xu, Xiao-Yang Yu, Qing-Feng Yang* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – **359**. – P. 2495 – 2500.
24. *Xinxin Xu, Ying Lu, Enbo Wang, Ying Ma, Xiuli Bai* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**. – P. 455 – 460.
25. *Medina G., Gasque L., Bernes S.* // *Acta Cryst.* – 2002. – **E58**. – P. m765 – m767.
26. *Covelo B., Carballo R., Vázquez-López M.E., García-Martínez E., Castiñeiras A., Balboa S., Niclós J.* // *Cryst. Eng. Comm.* – 2006. – N 8. – P. 167 – 177.
27. *Lin Du, Yu-Hua Zhang, Rui-Bing Fangb, Qi-Hua Zhao* // *Acta Cryst.* – 2006. – **E62**. – P. m2227 – m2229.
28. *Ya-Jie Kong, Zhuang-Dong Yuan* // *Acta Cryst.* – 2011. – **E67**. – P. m592.
29. *Руководство по неорганическому синтезу* / Н.Г. Ключников – М.: Химия, 1965.
30. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* – 2015. – **71**. – P. 3 – 8.
31. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C.* – 2015. – **71**. – P. 3 – 8.
32. *Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E.* // *J. Phys. Org. Chem.* – 1990. – N 3. – P. 147 – 154.
33. *Burgi H.B., Dunitz J.D.* // *Structure correlation. VCH. Weinheim.* – 1994. – N 2. – P. 741 – 784.
34. *Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений* / А.И. Григорьев. – М.: Наука, 1977.
35. *ИК спектры основных классов органических соединений* / Б.Н. Тарасевич. – М.: Изд-во МГУ, 2012.