

---

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**


---

УДК 546.7

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СИЛОВЫМИ КОНСТАНТАМИ,  
ЭНЕРГИЯМИ, ДЛИНАМИ СВЯЗЕЙ  $M \leftarrow OH_2$  И МАГНИТНЫМИ  
МОМЕНТАМИ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ В ИЗОСТРУКТУРНЫХ  
НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ  
[ $M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3$ ] ( $M^{II} = Cr-Zn$ )**

© 2019 г. Ф. Ф. Чаусов<sup>1,2,\*</sup>, Н. В. Ломова<sup>1</sup>, В. Г. Петров<sup>1</sup><sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426063 Россия<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

\*e-mail: chaus@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 05.09.2018 г.

Методами РСА, спектроскопии КР, ТГА и РФЭС изучены изоструктурные комплексы переходных металлов 3d-ряда [M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>μ-NH(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>H)<sub>3</sub>] (M<sup>II</sup> = Cr–Zn). С целью углубления знаний о химической связи в координационных соединениях проведен корреляционный анализ силовых констант и энергий координационных связей M←OH<sub>2</sub> с длинами соответствующих связей и магнитными моментами атомов переходных металлов. Корреляция силовых констант связей M←OH<sub>2</sub> с межатомными расстояниями M–O(w) согласуется с известным эмпирическим правилом Баджера. Двойная линейная регрессия энергии связи по отношению к обратным величинам межатомных расстояний M–O(w) и атомным магнитным моментам показывает тесную взаимосвязь энергии связей M←OH<sub>2</sub> со спиновым магнитным моментом атомов 3d-металлов. Результаты объясняют устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических полимерных NTP-комплексов и высокую эффективность комплексов NTP как ингибиторов коррозии сплавов железа в водных средах.

*Ключевые слова:* переходные металлы, координационная связь, термогравиметрия, РСА, спектроскопия КР, рентгенофотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044457X19040068

**ВВЕДЕНИЕ**

Длина связи  $r$ , энергия  $E$  и силовая константа  $k$  являются важнейшими и тесно взаимосвязанными характеристиками химической связи. Поэтому экспериментальное изучение и теоретический анализ взаимосвязи между этими параметрами являются одними из основных подходов к исследованию химической связи.

Для простейшего случая двухатомной молекулы равновесная конфигурация ядер отвечает потенциальной яме, глубина которой определяет значение  $E$ , а силовая константа  $k$  соответствует второй производной полной энергии атомно-молекулярной системы  $E$  по межатомному расстоянию  $r$  вблизи дна потенциальной ямы:  $k = \partial^2 E / \partial r^2 | E \rightarrow \min$ . В случае многоатомных молекул, в том числе координационных соединений,  $k$  соответствует второй производной электронной энергии по нормальной координате. Последнюю можно приближенно считать равной длине связи металл–лиганд для монодентатных лигандов, об-

разующих только одну связь с атомом металла, в том случае, если внутренними степенями свободы молекулы лиганда можно пренебречь по сравнению с валентными колебаниями связи металл–лиганд.

Попытки установить корреляцию  $r$ ,  $E$  и  $k$  или физически эквивалентных им параметров предпринимались достаточно давно [1, 2]. В 1934 Баджер [3] теоретически обосновал и экспериментально подтвердил соотношение, известное как правило Баджера:

$$k(r - d_{ij})^3 = \text{const}, \quad (1)$$

где  $d_{ij}$  – константа для химической связи между атомами элементов  $i$ -го и  $j$ -го периодов Периодической системы. Позднее было предложено учесть в правиле Баджера сумму номеров групп элементов, образующих связь [4, 5], а затем и электронное строение участвующих атомов [6]. Был предложен подход к определению  $k$  с учетом электроотрицательности элементов [7]. Полинг в

1954 показал [8], что в некоторых случаях справедливо соотношение

$$Er = \text{const.} \quad (2)$$

Однако применимость этого правила весьма ограничена [9]. Были предложены зависимости вида  $k = \text{const } r^{-2}$  [9], а также  $E = a + br^{-2}$  и  $k = c + dr^{-2}$ , где  $a, b, c, d$  – эмпирические константы [10], однако область применимости этих приближений узка. Известны соотношения, учитывающие кратность связи [11], степень ее ковалентности [12], сумму ионных радиусов участвующих элементов [13] и молекулярную жесткость [14]. Несмотря на это, из описанных выше закономерностей выявлено немало исключений, охватывающих, зачастую, целые классы соединений [15–18]. Анализ большого объема экспериментальных данных [19] показал, что наиболее универсальным по сей день является правило Баджера.

Наблюдаемые отклонения от правила Баджера могут быть объяснены как неучтенностью в теоретическом анализе ряда факторов, влияющих на величины  $E$  и  $k$  [20], так и некорректным определением параметров в эксперименте. Для определения  $E$  применяются различные экспериментальные методы – термические, масс-спектрометрические, спектроскопические [21]. При этом физический смысл измеряемых величин (например, энергии активации термического разложения или энергии, отвечающей длине волны схождения спектральных полос), принимаемых за меру энергии связи  $E_d$ , может существенно различаться.

В большинстве опубликованных работ связь параметров  $r$ ,  $E$  и  $k$  анализировали для простейших, чаще всего двухатомных или многоатомных бинарных соединений, реже – для координационной связи [22]. В работах [23–26] исследована химическая связь  $M \leftarrow OH_2$  ( $M = V(II) - Zn$ ). Показано, что к колебаниям связей  $M \leftarrow OH_2$  относятся полосы в интервале  $300 - 600 \text{ см}^{-1}$ . Отнесение подтверждено сопоставлением ИК- и КР-спектров аквакомплексов с дейтерированными аналогами и исследованием спектров аквакомплексов  $3d$ -металлов с различными анионами [23], исследованием ряда аквапентахлороферратов с различными катионами во внешней координационной сфере [24], DFT-расчетами и измерениями изотопического сдвига [25]. Авторы [26] провели РСА-исследование изоструктурных рядов аммонийных солей Туттона  $(NH_4)_2[M^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$  и гексафторосиликатов  $[M^{II}(H_2O)_6]SiF_6$  ( $M = V(II) - Zn$ ). Показано [25], что правило Баджера (1) выполняется для ионов  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  и  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  в квасцах и гексафторосиликате.

Линейные координационные полимеры нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты  $N(CH_2PO_3)_3H_6$  (NTP) с  $Mn(II)$  и  $Zn$  описаны в ра-

ботах [27, 28]. Авторами настоящей работы были синтезированы и исследованы изоструктурные комплексы NTP с  $Cr(II)$  [29],  $Fe(II)$  [30],  $Co(II)$  [31],  $Ni(II)$  [32] и  $Cu(II)$  [33]. Все комплексы [27–33] изоструктурны и кристаллографически изоморфны. Их структура и кристаллическая упаковка показаны на рис. 1. Координационные соединения  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  упакованы в кристаллической решетке в виде полимерных цепей, простирающихся вдоль оси  $c$ . Главная полимерная цепь образована атомами  $-M-O(4)-P(2)-O(5)-$ . Каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, три из которых ( $O(1)$ ,  $O(4)$  и  $O(5)$ ) принадлежат  $PO_3$ -группам молекул NTP, а другие три ( $O(10)w$ ,  $O(11)w$  и  $O(12)w$ ) – молекулам воды. Длины связей  $M-O(w)$  приведены в табл. 1 (наряду с другими характеристиками данных соединений, полученными в настоящей работе). Изоструктурность этих соединений в сочетании с закономерным изменением электронной структуры от  $Cr$  до  $Zn$  дает возможность провести сопоставительный анализ и установить корреляцию характеристик связи  $M \leftarrow OH_2$  в первом ряду переходных элементов.

Исследование координационной связи в комплексах  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  имеет и практическое значение. Установлено [34–36], что при взаимодействии некоторых переходных металлов с ионами железа, образующимися при коррозии стали в водных средах, образуются прочные Fe-содержащие гетерометаллические комплексы, которые формируют на поверхности стали коррозионно-защитный слой, состоящий из полимерных цепей структуры  $[(Fe,Zn)(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  или  $[(Fe,Cd)(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ . Однако физико-химические закономерности, определяющие высокую устойчивость Fe-содержащих NTP-комплексов, оставались неисследованными.

В настоящей работе дается анализ длины связи  $M \leftarrow OH_2$  в изучаемых комплексах по данным РСА в соотношении с силовыми константами, определенными методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), и энергией разрыва, определенной по данным термогравиметрического анализа (ТГА) методом неизотермической кинетики, а также с магнитным моментом центрального атома, определенным по мультиплетному расщеплению в рентгенофотозлектронных (РФЭ) спектрах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  синтезировали по методикам [27–33].

Спектры КР соединений получали на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-NR в интервале  $475 - 575 \text{ нм}$  при возбуждении лазером с длиной волны  $473 \text{ нм}$ . Силовые константы связей

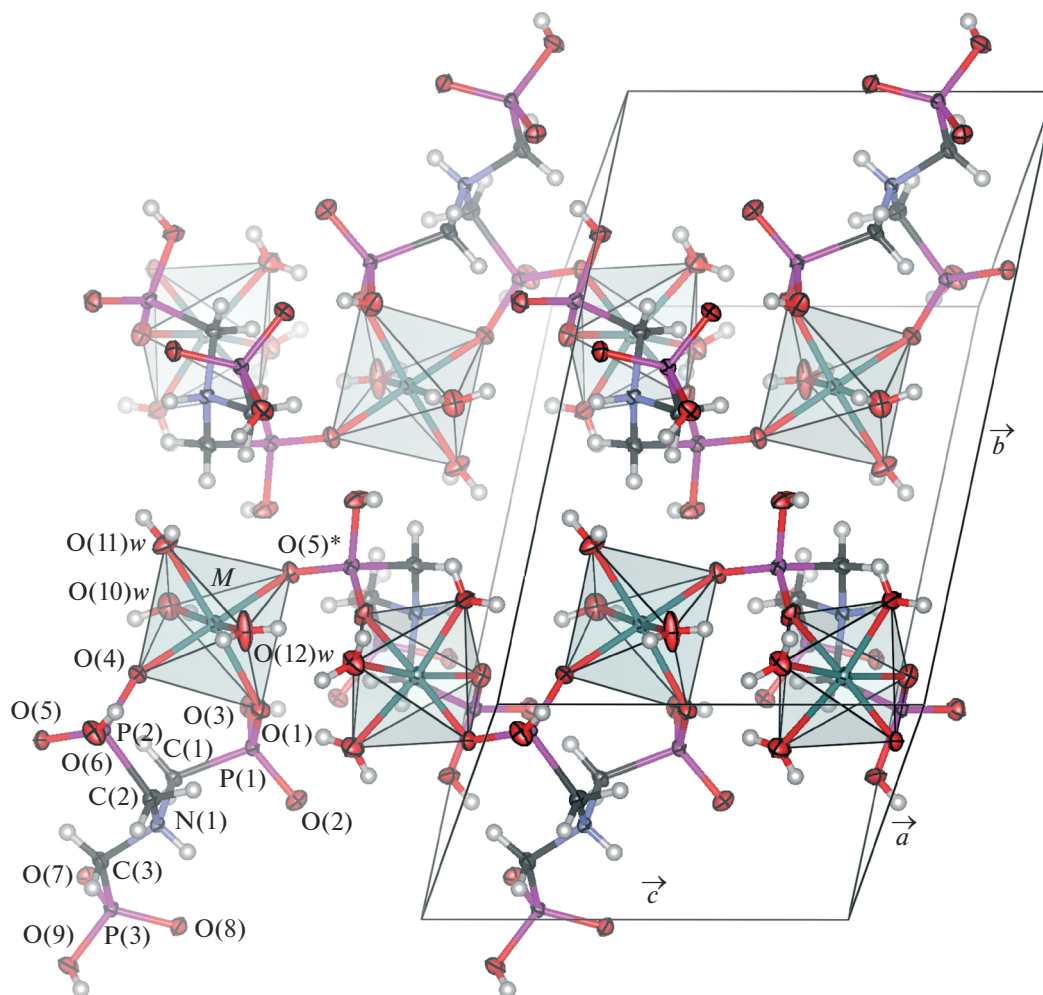


Рис. 1. Строение и кристаллическая упаковка изоструктурных комплексов  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  ( $M^{II} = Cr-Zn$ ).

$M\leftarrow OH_2$  (колебания которых проявляются в интервале рамановского сдвига  $\nu = 300-600\text{ см}^{-1}$ ) определяли в Н/м из формулы для гармонического осциллятора

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m^*}},$$

где  $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  – приведенная масса осциллятора, включающего атомы с массами  $m_1$  и  $m_2$ , кг,  $\nu_i = 10^2 c \tilde{\nu}_i$  – частота колебаний,  $c^{-1}$ ,  $c = 3 \times 10^8\text{ м с}^{-1}$  – скорость света в вакууме,  $\tilde{\nu}_i$  – рамановский сдвиг, соответствующий максимуму интенсивности КР,  $\text{см}^{-1}$ . Для расчета использовали массы атома соответствующего металла и молекулы  $H_2O$ , пренебрегая внутренними степенями свободы этой последней в рассматриваемом интервале частот.

ТГА тонкоизмельченных образцов полученных комплексов проводили на автоматизирован-

ном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 303–773 К при скорости нагрева  $0.05\text{ К с}^{-1}$  в атмосфере аргона. За меру энергии  $E_i$  связей  $M\leftarrow OH_2$  (кДж/моль) принимали энергию активации реакций дегидратации, протекающих в интервале 340–483 К, которую определяли методом Хоровица–Мецгера [37].

РФЭ-спектры получали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [38] с магнитным энергоанализатором при возбуждении  $AlK_{\alpha}$ -излучением ( $h\nu = 1486.6\text{ эВ}$ ). Тонкие порошки ( $<10\text{ мкм}$ ) исследуемых соединений наносили на шероховатую подложку из пиролитического графита. Калибровку энергоанализатора проводили по центру тяжести линии  $C1s$  (энергия связи  $E_{св} = 284.5\text{ эВ}$ ). Коррекцию фона и неупругого рассеяния проводили по Ширли [39], для статистической обработки полученных спектров использовали программу Fityk 0.9.8 [40]. Эффективный спиновый

Таблица 1. Характеристики связей  $M \leftarrow OH_2$  в комплексах  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ 

$M^{II}$	$r_i, \text{Å}$	$\tilde{\nu}_i, \text{см}^{-1}$	$k_i, \text{Н/м}$	$E_i, \text{кДж/моль}$	$I_2 : I_1$	Терм основного состояния $M^{II}$	$\mu, \mu_B$	$E_{\text{расч}}, \text{кДж/моль}^*$
Cr	2.141	567	231.8	124.6	0.39	$^5D$	2.07	114.97
	2.274	444	142.1	88.9				94.45
	2.412	325	76.1	62.7				75.55
Mn	2.236	425	131.9	144.5	0.62	$^6S$	4.14	134.4
	2.216	455	151.2	144.5				137.43
	2.168	483	170.4	144.5				144.93
Fe	2.127	487	173.9	146	0.61	$^5D$	4.01	149.32
	2.152	487	173.9	146				145.21
	2.205	447	146.5	146				136.82
Co	2.159	444	146.2	109.2	0.42	$^4F$	2.23	114.84
	2.109	465	160.4	111.5				123.08
	2.089	501	186.1	122.7				126.49
Ni	2.102	432	138.4	107.8	0.29	$^3F$	1.50	112.18
	2.079	475	167.3	128.9				116.13
	2.037	504	188.4	142.2				123.58
Cu	2.309	332	83.0	63.3	0.20	$^2D$	1.11	73.65
	2.049	407	124.7	85.8				114.93
	2.018	451	153.2	95.6				120.56
Zn	2.146	437	144.5	95.4	—	$^1S$	—	80.03
	2.144	481	175.0	100.1				80.36
	2.07	532	214.1	101.6				92.88

\* Расчет по уравнению (4).

магнитный момент центрального атома  $\mu$  в магнетонах Бора  $\mu_B$  определяли по формуле [41–44]:

$$\mu = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}, \quad (3)$$

где  $S$  – суммарный спин неспаренных электронов, определяемый из соотношения  $I_1 : I_2 = (S+1) : S$ ,  $I_1$  и  $I_2$  – интегральные интенсивности составляющих дублета  $3s$  в РФЭ-спектре центрального атома.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные спектры КР и термогравиметрические комплексы изоструктурного ряда  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  изображены на рис. 2. Рассчитанные на их основе характеристики связей  $M \leftarrow OH_2$  приведены в табл. 1.

Корреляция между межатомными расстояниями  $M-O(w)$  и силовыми константами соответствующих связей  $M \leftarrow OH_2$  иллюстрируется графиком в баджеровских координатах (рис. 3а). По полной выборке величин  $k$  и  $(r-d_{ij})^{-3}$  коэффициент корреляции составляет 0.585. Низкий коэф-

фициент корреляции обусловлен эффектом Яна–Теллера, проявляющимся при октаэдрической координации ионов  $Cr^{2+}$  ( $3d^4$ ) и  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ) с термами основных состояний  $^5D$  и  $^2D$  соответственно [45]. Корреляционный график в баджеровских координатах для связей  $Cr-O$  лежит в области больших, а для связей  $Cu-O$ , наоборот, меньших значений силовых констант, чем для остальных элементов исследуемого ряда. Для выборки значений  $k$  и  $(r-d_{ij})^{-3}$  в комплексах всех остальных изученных элементов, за исключением  $Cr(II)$  и  $Cu(II)$ , коэффициент корреляции составляет 0.670.

Корреляционный график, иллюстрирующий связь межатомных расстояний  $M-O(w)$  и энергии соответствующих связей  $M \leftarrow OH_2$ , приведен на рис. 3б. Отклонения для комплексов  $Cr(II)$  и  $Cu(II)$ , обусловленные Ян–Теллеровским искажением координационного полиэдра, проявляются так же, как и для корреляции с силовыми константами связей. Наиболее сильные отклонения от эмпирической зависимости Полинга (2) наблюдаются для комплексов  $Fe(II)$  и  $Mn(II)$ ; бо-

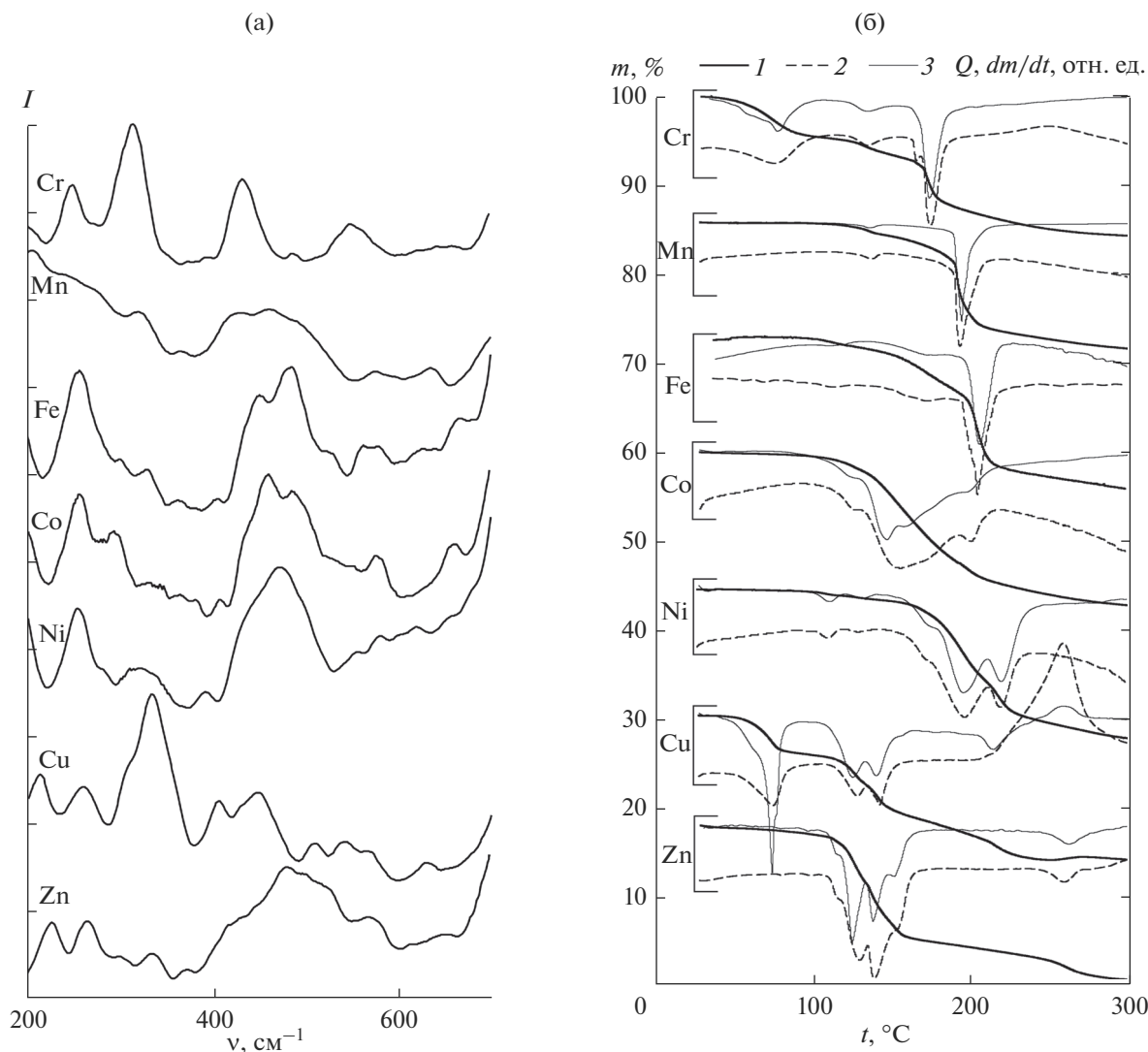


Рис. 2. Фрагменты спектров КР (а) и термогравиграм (б) координационных соединений  $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ ; а – интенсивность КР как функция рамановского сдвига; б – масса образца  $m$  (1), тепловой эффект  $Q$  (2) и производная  $dm/dt$  (3) как функции температуры.

лее слабые, но очевидные отклонения – для комплексов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ . Для полной выборки значений  $E$  и  $r^{-1}$  коэффициент корреляции составляет 0.286, что свидетельствует о слабой взаимосвязи  $E$  с величиной  $r^{-1}$  самой по себе. Отметим, что отклонения характеристик связей  $\text{M}\leftarrow\text{OH}_2$  в комплексах  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  от ранее известных эмпирических зависимостей наблюдаются только для энергий связи, но не для силовых констант.

Учитывая, что в работе [6] уже была предпринята попытка связать количественные характеристики химической связи с электронным строением участвующих в ней атомов, в рамках настоящей работы было изучено электронное строение атомов переходных металлов  $\text{Cr}\text{--}\text{Cu}$  в комплексах изо-

структурного ряда  $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ . Фрагменты РФЭ-спектров указанных координационных соединений в области  $3s$ -состояний элементов  $\text{Cr}\text{--}\text{Cu}$  приведены на рис. 4, а экспериментально определенные значения эффективного спинового магнитного момента для атомов металлов-комплексобразователей приведены в табл. 1.

Можно сделать вывод, что в спектрах всех металлов-комплексобразователей с незаполненным  $3d$ -подуровнем наблюдается мультиплетное расщепление  $3s$ -состояний, обусловленное взаимодействием электрона фотоионизированного  $3s$ -подуровня с неспаренными  $3d$ -электронами. При этом найденные из экспериментальных данных по формуле (3) величины  $\mu$  меньше, чем формально следует из мультиплетности терма основ-

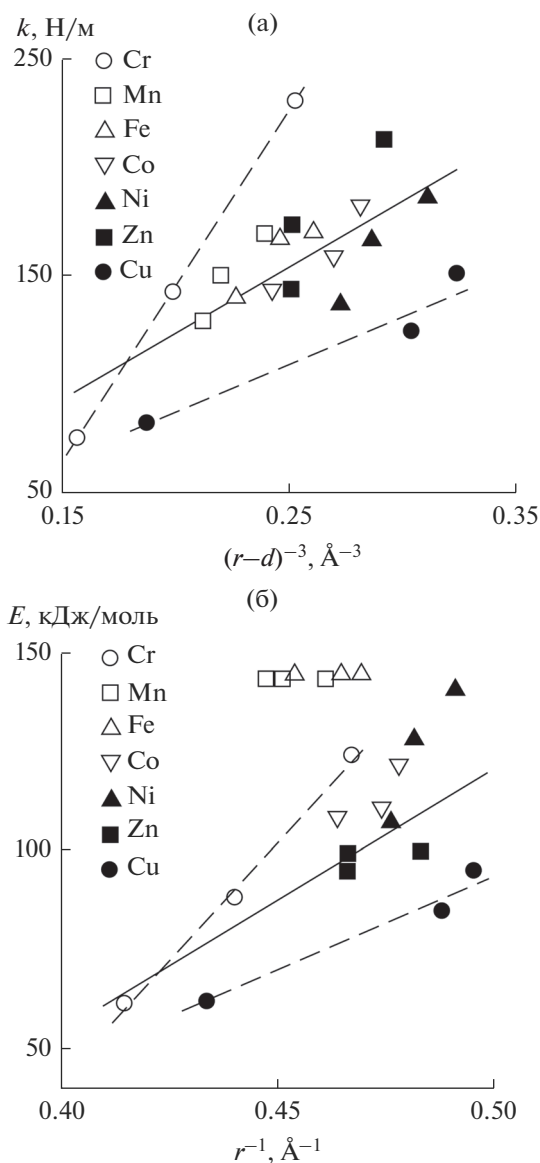


Рис. 3. Корреляционные графики межатомное расстояние  $r$  – силовая константа  $k$  (а) и межатомное расстояние  $r$  – энергия связи  $E$  (б) для связей  $M-OH_2$ .

ного состояния атома переходного металла, что объясняется значительной делокализацией неспаренных электронов  $3d$ -элементов в связи с координационным окружением. Этот факт прежде был показан методом РСА, например, для НТР-комплексов Cr(II) [29] и Zn [46].

Экспериментально наблюдаемые в комплексах  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  значения  $\mu$  больше, чем в чистых металлах и сплавах Mn, Fe и Co [41–44]. Это объясняется, во-первых, увеличением числа некомпенсированных  $3d$ -электронов при ионизации атома металла, во-вторых, в соответствии с ранее высказанной [43, 44] гипотезой, отсутствием  $d-d$  перекрывания электрон-

ных состояний атомов переходных металлов в неорганической полимерной цепи  $-M-O(4)-P(2)-O(5)-$  (рис. 1).

Двойная линейная регрессия энергии связи  $E$  по отношению к  $r^{-1}$  и  $\mu$  дает уравнение:

$$E = 751r^{-1} + 16\mu - 270 \pm 14, \quad (4)$$

расчетные значения  $E$  приведены в правом столбце табл. 1. Для регрессии (4) коэффициент детерминации составляет 0.761, что соответствует коэффициенту корреляции 0.873; значение  $F$ -статистики составляет 28.7, что соответствует уровню значимости  $2.5 \times 10^{-6}$ . Остаточные отклонения обусловлены, в основном, влиянием эффекта Яна–Теллера в комплексах Cr(II) и Cu(II). Это подтверждается тем, что при исключении Cr(II) и Cu(II) из выборки экспериментальных данных коэффициент детерминации для регрессии (4) возрастает до 0.817, и соответствует коэффициенту корреляции 0.904.

Таким образом, наблюдаемые отклонения энергии связей  $M-OH_2$  от эмпирического правила Полинга (2) могут быть хорошо объяснены влиянием некомпенсированной спиновой плотности в окрестности центрального атома металлокомплексобразователя. Наблюдаемая аномальная прочность связи Fe–O объясняет устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических полимерных НТР-комплексов, что обеспечивает высокую эффективность этих соединений как ингибиторов коррозии сплавов железа в водных средах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В комплексах изоструктурного ряда  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$  ( $M = Cr-Zn$ ) определены силовые константы, энергии связей  $M-OH_2$  и магнитный момент атомов переходных металлов (методом спектроскопии КР, по данным ТГА и по мультиплетному расщеплению РФЭ-спектров). Показано, что корреляция силовых констант связей  $M-OH_2$  с межатомными расстояниями  $M-O(w)$  удовлетворяет известному эмпирическому правилу Баджера, а для корреляции энергии связей с межатомными расстояниями  $M-O(w)$  наблюдаются резкие отклонения.

Двойная линейная регрессия энергии связи по отношению к обратным величинам межатомных расстояний  $M-O(w)$  и атомным магнитным моментам показывает тесную взаимосвязь энергии связей  $M-OH_2$  со спиновым магнитным моментом атомов  $3d$ -металлов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, № АААА-А17-117022250040-0.

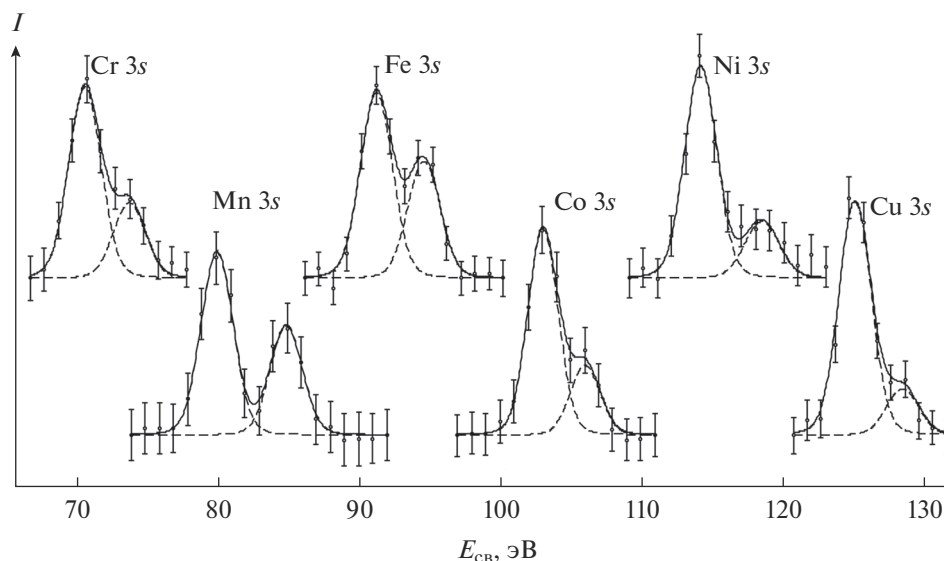


Рис. 4. Фрагменты РФЭ-спектров координационных соединений  $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mecke R. // Z. Physik. 1925. V. 32. № 1. P. 823. doi 10.1007/BF01331717
2. Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. V. 34. № 1. P. 57. doi 10.1103/PhysRev.34.57
3. Badger R.M. // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 128. doi 10.1063/1.1749433
4. Clark C.H.D. // Phil. Mag. 1934. V. 18. № 119. P. 459. doi 10.1080/14786443409462518
5. Clark C.H.D. // Phil. Mag. 1935. V. 19. № 126. P. 476. doi 10.1080/14786443508561393
6. Clark C.H.D., Stoves J.L. // Phil. Mag. 1936. V. 22. № 151. P. 1137. doi 10.1080/14786443608561765
7. Gordy W. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 305. doi 10.1063/1.1724138
8. Pauling L. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 8. P. 662. doi 10.1021/j150518a015
9. Smith R.P. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 9. P. 1293. doi 10.1021/j150543a033
10. Jenkins H.O. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1042. doi 10.1039/TF9555101042
11. Robinson E.A., Lister M.W. // Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 2988. doi 10.1139/v63-439
12. Yeranov W.A., Graham J.D. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23 A. P. 732. doi 10.1016/0584-8539(67)80329-5
13. Ziolkowski J., Dziembaj L. // J. Solid State Chem. 1985. V. 57. № 3. P. 291. doi 10.1016/0022-4596(85)90153-7
14. Kaya S., Kaya C., Obot I.B., Islam N. // Spectrochim. Acta. A. 2016. V. 154. P. 103. doi 10.1016/j.saa.2015.10.030
15. Kraka E., Setiawan D., Cremer D. // J. Computational Chem. 2016. V. 37. № 1. P. 130. doi 10.1002/jcc.24207
16. Kaupp M., Metz B., Stoll H. // Angew. Chem. 2000. V. 39. № 24. P. 4607. doi 10.1002/1521-3773(20001215)39:24<4607::AID-ANIE4607>3.0.CO;2-L
17. Kaupp M., Riedel S. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 6. P. 1865. doi 10.1016/j.ica.2003.11.019
18. Kaupp M., Danovich D., Shaik S. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 344. P. 355. doi 10.1016/j.ccr.2017.03.002
19. Kurita E., Matsuura H., Ohno K. // Spectrochim. Acta. A. 2004. V. 60. P. 3013. doi 10.1016/j.saa.2004.02.015
20. Cremer D., Wu A., Larsson A., Kraka E. // J. Mol. Model. 2000. V. 6. P. 396. doi 10.1007/PL00010739
21. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
22. Nimmermark A., Öhrström L., Reedijk J. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 311. doi 10.1524/zkri.2013.1605
23. Ferraro J.R. Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: Plenum Press, 1971. 310 P. doi 10.1007/978-1-4684-1809-5
24. Falk M., Guang C.-H., Knop O. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 1. P. 51. doi 10.1139/v75-006
25. Jarzecki A.A., Anbar A.D., Spiro T.G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2726. doi 10.1021/jp036418b
26. Cotton F.A., Daniels J.L.M., Murillo C.A., Quesada J.F. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4861. doi 10.1021/ic00074a034
27. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325. doi 10.1021/ic0110373
28. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. // Inorg. Chem. Comm. 2005. № 8. P. 254. doi 10.1016/j.inoche.2004.12.019
29. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 634. [Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 10. P. 688. doi 10.1134/S1070328415100073]
30. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 915. [So-

- mov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Cryst. Rep. 2015. V. 60. № 6. P. 853. doi 10.1134/S1063774515060334]
31. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729. [*Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 798. doi 10.1134/S1070328415110081]
32. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238. [*Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V.* // Cryst. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 216. doi 10.1134/S1063774516020243]
33. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233. [*Somov N.V., Chausov F.F.* // Cryst. Rep. 2015. V. 60. № 2. P. 210. doi 10.1134/S1063774515010228]
34. *Кузнецов Ю.И.* // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 122. [*Kuznetsov Yu.I.* // Prot. Met. 2002. V. 38. № 2. P. 103.] doi 10.1023/A:1014904830050
35. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79. [*Kuznetsov Yu.I.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 1. P. 75. doi 10.1070/RC2004v073n01ABEH000864]
36. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М. и др.* // Изв. РАН. Серия Физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 394. [*Chausov F.F., Somov N.V., Zakirova R.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. № 3. P. 365. doi 10.3103/S106287381703008X]
37. *Horowitz H.H., Metzger G.A.* // Anal. Chem. 1963. V. 35. № 10. P. 1464. doi 10.1021/ac60203a013
38. *Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G.* // J. Electron Spectrosc. Related Phenomena. 2004. V. 137–140. P. 383. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.115
39. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. 1972. V. 55. P. 4709. doi 10.1103/PhysRevB.5.4709
40. *Wojdyr M.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126. doi 10.1107/S0021889810030499
41. *Fadley C.S., Shirley D.A.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1109. doi 10.1103/PhysRevA.2.1109
42. *Немошкаленко В.В., Аleshин В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
43. *Маратканова А.Н., Соснов В.А., Шабанова И.Н., Келлер Н.В.* // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 6. С. 1093. [*Maratkanova A.N., Sosnov V.A., Shabanova I.N., Keller N.V.* // J. Struct. Chem. 1998. V. 39. № 6. P. 899. doi 10.1007/BF02903601]
44. *Шабанова И.Н., Ломова Н.В., Меньшиков А.З.* // Журнал структур. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 85. [*Shabanova I.N., Lomova N.V., Menshikov A.Z.* // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 1. P. 80. doi 10.1023/A:1016073816481]
45. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 312. [*Chausov F.F., Somov N.V., Naimushina E.A., Shabanova I.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. № 3. P. 285. doi 10.3103/S1062873817030078]
46. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71. [*Somov N.V., Chausov F.F.* // Cryst. Rep. 2014. V. 59. № 1. P. 66. doi 10.7868/S0023476113050123]