= КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ =

УДК 547-38+546.87

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2'-БИПИРИДИНИЯ

© 2022 г. С. П. Балабанова^{*a*}, П. А. Буйкин^{*a*, *b*, *c*, *, А. Б. Илюхин^{*b*}, А. Ю. Руденко^{*d*}, П. В. Дороватовский^{*e*}, А. А. Корлюков^{*c*}, В. Ю. Котов^{*a*, *b*}}

^а Научно-исследовательский университет "Высшая школа экономики", ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия ^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия ^dИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

^еНаииональный исследовательский иентр "Курчатовский институт".

пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: peterzzz@mail.ru Поступила в редакцию 27.11.2021 г. После доработки 22.12.2021 г. Принята к публикации 17.01.2022 г.

Получены и структурно охарактеризованы новые гибридные галовисмутаты 2,2'-бипиридиния ([bipyH]⁺) I и II, 7,8-дигидро-6H-дипиридо[1,2-a:2',1'-c][1,4]диазепин-5,9-диия ([bipyC₃]²⁺) III, 6,7,8,9-тетрагидродипиридо[1,2-a:2',1'-c][1,4]диазоцин-5,10-диия ([bipyC₄]²⁺) IV и 1,1'-(пентандиил)*бис*(2,2'-бипиридиния) ((bipyH)₂C₅]⁴⁺) V. В структуре I присутствуют монопротонированный катион 2,2'-бипиридиния и изолированный анион [Bi₂Br₁₀]⁴⁻. Бромовисмутат 2,2'-бипиридиния II содержит полимерный анион [BiBr₄]^{*n*-} и изоструктурен ранее описанному иодовисмутату. Бромовисмутат III включает в свой состав анионы [BiBr₆]³⁻ и молекулы воды. Иодовисмутат [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] (VI) изоструктурен IV. В структуре V присутствуют катионы [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ и три вида анионов: [Bi₂Br₁₀]⁴⁻, [BiBr₆]³⁻ и Br⁻. Соединения I, III и VI выделены в чистом виде. Значения оптической ширины запрещенной зоны для них составляют 2.84, 2.88 и 2.11 эВ соответственно.

Ключевые слова: гибридные галовисмутаты, кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны **DOI:** 10.31857/S0044457X22070030

введение

Гибридные галовисмутаты представляют значительный интерес для химиков и материаловедов благодаря разнообразию их физических свойств [1-8], обусловленных различным строением входящих в их состав галовисмутат-анионов [9-14]. Активное изучение гибридных галогенидов висмута началось в 90-х гг. прошлого столетия [15, 16]. В настоящее время внимание исследователей уделяется поиску новых соединений. обладающих низкими значениями ширины запрещенной зоны (Е,) [17] и хорошим оптическим поглощением [18], которые рассматриваются в качестве перспективных светопоглощающих материалов в фотовольтаике [19-21], фотодетекторах [22, 23] и фотодиодах [24]. Известно, что соединения, в кристаллической структуре которых есть полимерные линейные анионы $[BiX_5]_n^{2n-}$, обладают низкими значениями оптической ширины запрещенной зоны. Среди этих соединений можно выделить иодовисмутат 1,1'-(1,5-пентандиил)*бис*(4-метилпиридиния) [25], бромовисмутат 2-бромпиридиния [26], галовисмутаты метилвиологена [27-29] и 4,4'-аминобипиридиния [30]. Производные 2,2'-бипиридина (bipy) близки по строению к катиону метилвиологена, и можно ожидать, что такие соединения будут проявлять необычные оптические свойства. Недавно был получен бромовисмутат 9.10дигидро-8а,10а-диазонияфенантрена (схема 1) состава [bipyC₂]₆(H₃O)₃[BiBr₅]₆[BiBr₆] [31], содержащий полимерные анионы $[BiBr_5]_{n}^{2n-}$. Кристаллы этого соединения имеют желтую окраску, что косвенно свидетельствует о достаточно низком для бромовисмутатов значении E_g .



Схема 1. Катион 2,2'-бипиридиния (a); 9,10-дигидро-8а,10а-диазонияфенантрен (b, *n* = 2); 7,8-дигидро-6H-дипиридо[1,2-a:2',1'-c] [1, 4]диазепин-5,9-диия (b, *n* = 3); 6,7,8,9-тетрагидродипиридо[1,2-a:2',1'-c] [1, 4]диазоцин-5,10-диия (b, *n* = 4); 1,1'-(пентандиил)*бис*(2,2'-бипиридиния) (в).

В литературе известно несколько галовисмутатов производных 2,2'-бипиридина. Среди них хлоровисмутаты 2,2'-бипиридиния с анионами [Bi₂Cl₉]³⁻ и [Bi₄Cl₂₀]⁸⁻ [32]; иодовисмутаты 2,2'бипиридиния с анионами $[BiI_4]_n^{n-}$ и $[Bi_2I_{10}]^{4-}$ [32], $[Bi_2I_9]^{3-}$ [33] и $[Bi_3I_{11}]_n^{2n-}$ [34]; а также изоструктурные хлоро- и бромовисмутаты N-метил-2,2'-бипиридиния с анионом $[Bi_2X_{10}]^{4-}$ [35]. В перечисленных кристаллических структурах ионы 2,2'бипиридиния моно- и дипротонированы. В Кембриджской базе структурных данных [36] отсутствуют сведения о галовисмутатах производных 2,2'-бипиридина с алкильными цепями, содержащими более чем два атома углерода. В настоящей работе сообщается о получении новых гибридных галовисмутатов производных 2,2'-бипиридина, их кристаллической структуре и оптических свойствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [bipyH]₄[**Bi**₂**Br**₁₀] (I). К 25 мл 0.04 М раствора ВіВг₃ в 2 М НВг добавляли 50 мл 0.04 М раствора 2,2'-бипиридина в 2 М НВг. Выпавший светложелтый кристаллический осадок [bipyH]₄[Bi₂Br₁₀] отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА, (рис. S1a) полученный продукт является однофазным. Выход 0.77 г (83%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P\overline{1}$, a = 13.4421(4), b = 13.8834(5), c = 13.9117(5) Å, $\alpha = 89.328(2)^\circ$, $\beta = 76.115(3)^\circ$, $\gamma = 85.393(4)^\circ$, $R_{exp} = 2.39\%$, $R_{wp} = 5.18\%$, $R_p = 4.02\%$, GOF = 2.17. Ниже приведены результаты элементного CHN-анализа.

	С	Η	Ν			
Найдено, %:	26.00;	2.00;	6.02.			
Для C ₄₀ H ₃₆ N ₈ Bi ₂ Br ₁₀ (1845.78)						
рассчитано, %:	26.03;	1.97;	6.07.			

Изменение мольного соотношения реагентов BiBr₃ и 2,2'-бипиридина с 1 : 2 на 2 : 1 приводит к образованию продукта, содержащего фазу [bipyH][BiBr₄] (**II**) наряду с основной фазой I. По данным РФА (рис. S1b), выделенный продукт содержит 77 (±1)% фазы I и 23 (±1)% фазы II. Детали уточнения по Ритвельду: I – пр. гр. *P*Ī, a = 13.4430(6), b = 13.8829(8), c = 13.9145(9) Å, $\alpha =$ $= 89.346(4)^{\circ}, \beta = 76.148(5)^{\circ}, \gamma = 85.320(6)^{\circ};$ II – пр. гр. C2/c, a = 11.9937(10), b = 17.8031(13), c = 7.4039(6) Å, $\beta = 94.605(6)^{\circ}; R_{exp} = 2.35\%, R_{wp} = 5.28\%, R_{p} =$ = 4.10%, GOF = 2.25.

Синтез дибромидов производных 2,2'-бипиридина. Синтез проводили путем взаимодействия 2,2'бипиридина с соответствующими 1,*n*-дибромалканами (*n* = 3–5). В круглодонной колбе объемом 100 мл растворяли 2,2'-бипиридин (1.00 г. 6.40 ммоль) в 50 мл 1.1'-дибромалкана. Полученный раствор нагревали на магнитной мешалке с температурой рабочей поверхности 170-200°С с обратным холодильником при перемешивании в течение 6 ч. После охлаждения белый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали ацетоном и сушили на воздухе при температуре 95°С. В случае образования [bipyC₃]Br₂ выход продукта значительно превосходит выход в работе [37]. [biруС₃]Вг₂. Выход 2.19 г (95%). ¹Н ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆), δ: 9.50 (д, 2H), 8.93 (т, 2H), 8.50 (д, 2H), 8.48 (т, 2Н), 5.11 (д, 2Н), 4.47 (м, 2Н), 2.78 (м, 2Н).

Согласно данным ¹Н ЯМР, взаимодействие 2,2'-бипиридина с 1,4-дибромбутаном и 1,5-дибромпентаном в этих же условиях приводит к получению смеси продуктов [bipyC₄]Br₂ или [(bi-py)₂C₅]Br₂ (возможно в протонированной форме), а также бромида 2,2'-бипиридилия. Содержание [bi-pyC₄]Br₂ и [(bipy)₂C₅]Br₂ в полученных смесях не превышает 15 мол. %.

Синтез [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O (III). К раствору [bipyC₃]Br₂ (0.358 г, 1.00 ммоль) в 25 мл 2 М HBr добавляли 0.04 М раствор BiBr₃ (25 мл) в 2 М HBr. Выпавший светло-желтый осадок [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА (рис. S1c), полученный продукт является однофазным. Выход 0.49 г (49%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. *Рссп, а* = 22.3996(5), *b* = 15.4264(3), *c* = 15.7709(5) Å, $R_{exp} = 1.33\%$, $R_{wp} = 3.74\%$, $R_p = 2.87\%$, GOF = 2.82.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	23.66;	2.18;	4.25.
Для С ₃₉ Н ₄₄ N ₆ Bi ₂ Br ₁₂ O (19	89.62)		
рассчитано, %:	23.52;	2.21;	4.22.

Выращивание кристаллов [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀] (IV). К раствору полученной ранее смеси дибромида [bipyC₄]Br₂ и бромида 2,2'-бипиридилия (0.372 г) в 40 мл H₂O добавляли 60 мл раствора, содержащего Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. Из полученного оранжевого порошка механически были выделены отдельные кристаллы [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀].

Выращивание кристаллов $[(bipyH)_2C_5]_2[Bi_2Br_{10}]$ [BiBr₆]Br · 3H₂O (V). К раствору полученной ранее смеси дибромида $[(bipy)_2C_5]Br_2$ и бромида 2,2'-бипиридилия (0.386 г) в 25 мл 2 М НВг добавляли 25 мл 0.04 М раствора BiBr₃ в 2 М НВг. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. В полученном порошке наряду с соединением I были обнаружены отдельные кристаллы $[(bipyH)_2C_5]_2[Bi_2Br_{10}][BiBr_6]Br · 3H_2O.$

Синтез [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] (VI). К раствору дибромида [bipyC₃]Br₂ (0.358 г, 1.00 ммоль) в 40 мл H₂O добавляли 60 мл раствора, содержащего Bi(NO₃)₃ · · 5H₂O (1.94 г, 4.00 ммоль) и KI (13.3 г, 78 ммоль). Выпавший оранжевый осадок [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀] отфильтровывали под вакуумом, промывали этанолом и сушили на воздухе. По данным РФА (рис. S1d), полученный продукт является однофазным. Выход 0.84 г (81%). Детали уточнения по Ритвельду: пр. гр. $P2_1/n$, a = 20.149(4), b == 11.634(3), c = 20.327(7) Å, $\beta = 115.468(15)^\circ$, $R_{exp} =$ = 1.41%, $R_{wp} = 2.20\%$, $R_p = 1.66\%$, GOF = 1.56.

	С	Н	Ν
Найдено, %:	15.03;	1.24;	2.71.
Для С ₂₆ Н ₂₈ N ₄ Bi ₂ I ₁₀ (2083.5	5)		
рассчитано, %:	14.99;	1.35;	2.69.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Экспериментальные данные для соединений I–V получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 ($\lambda Mo K_{\alpha}$, графитовый монохроматор; ЦКП ИОНХ РАН) [38] (табл. S1). Поглощение учтено

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 7 2022

полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [39]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтезов. Уточнение проведено полноматричным анизотропно-изотропным МНК. Кристаллы I невысокого качества, что определяет высокий пик в разностном Фурье-синтезе (2.6 е/Å³). Заселенности разупорядоченных фрагментов в структуре V получены при изотропном уточнении с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующем уточнении фиксировались. Все расчеты выполнены по программам Shelxs и Shelxl [40].

Экспериментальные данные для структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2122720–2122724; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Си K_{α} -излучение, позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение). Диапазон измерений 2 $\theta = 5^{\circ}-50^{\circ}$ для всех образцов. Полнопрофильный анализ порошков проведен с помощью программы TOPAS 4.2 [41]. Уточнение по Ритвельду проводили с использованием структурных моделей I–III.

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics модель QE65000 в диапазоне частот 11000–50000 см⁻¹ при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелки– Мунка [42] от энергии света (рис. S2). Для получения функции Кубелки–Мунка использовали уравнение:

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

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

Спектры ¹**Н ЯМР** регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600 (600 МГц) в DMSO- d_6 при 303 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия 2,2'-бипиридина (2 экв) с BiBr₃ (1 экв) в сильнокислой среде получен однофазный [bipyH]₄[Bi₂Br₁₀] (I) ($E_g = 2.84$ эВ). Структура I образована катионами монопротонированного бипиридина и центросимметричными анионами [Bi₂Br₁₀]^{4–} (рис. 1). Каждый анион посредством водородных связей N–H…Br объединяет четыре катиона (рис. S3a). Стекинг-взаимодействия между катионами объединяют струк-



Рис. 1. Поликристаллический сросток и фрагмент структуры І.



Рис. 2. Монокристалл и строение анионной 1D-цепи в структуре II.

турные единицы в слои (рис. S3b). Кратчайшие контакты Br…Br составляют 4.14 и 4.28 Å.

При уменьшении соотношения 2,2'-бипиридина и BiBr₃ до 1 : 1 и 1 : 2 не происходит образования чистых продуктов. В последнем случае наблюдали образование кристаллов [bipyH][BiBr₄] (II) наряду с основной фазой І. По данным РФА, содержание фазы II в полученной смеси составляет 23%. В структуре II катион [bipyH]⁺ разупорядочен вокруг оси 2, строение 1D-цепей аниона (рис. 2) характерно для подобных структур. Соединение изоструктурно иодовисмутату 2,2'-бипиридиния, описанному в [32]. Кратчайший контакт Br…Br составляет 4.03 Å.

С целью изучения кристаллических структур N,N'-дизамещенных 2,2'-бипиридинов были получены галовисмутаты с катионами [bipyC₃]²⁺, [bipyC₄]²⁺ и [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ (два последних в смеси с галовисмутатами 2,2'-бипиридилия). Однофазный бромовисмутат [bipyC₃]₃[BiBr₆]₂ · H₂O (III) ($E_g = 2.88$ эВ) был получен при взаимодействии дибромида [bipyC₃]Br₂ с BiBr₃ в сильнокислой среде. Один из катионов [bipyC₃]²⁺ (рис. 3) в структуре III расположен на оси 2, кристаллиза-



Рис. 3. Фрагмент структуры III.



Рис. 4. Фрагмент структуры IV.

ционная молекула H_2O находится в обширной полости и разупорядочена вокруг центра инверсии. Анионы $[BiBr_6]^{3-}$ расположены далеко друг от друга, в результате кратчайшие контакты Br...Br значительно больше, чем в остальных структурах, и составляют 5.10 Å.

Иодовисмутаты [bipyC₃]₂[Bi₂I₁₀](VI) ($E_g = 2.11$ эВ) и [bipyC₄]₂[Bi₂I₁₀](IV) были выделены из слабокислых растворов, содержащих соответствующие дибромиды, Bi(NO₃)₃ и KI. Соединение VI кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/n$ и является однофазным. Параметры кристаллической решетки при 100 К: a = 19.960, b = 11.570, c = 20.217 Å, $\beta = 115.12^{\circ}$ [43]. Сопоставление данных РСА и РФА для VI и IV позволяет утверждать, что эти соединения изоструктурны. В структуре IV (рис. 4) кристаллографически независимый катион находится в общей позиции, а анион – на центрах симметрии. Кратчайшие контакты I…I составляют 4.34 и 4.37 Å. Отдельные кристаллы бромовисмутата [(bipyH)₂C₅]₂[Bi₂Br₁₀][BiBr₆]Br · 3H₂O (V) были извлечены из продукта взаимодействия смеси, содержащей дибромид [(bipy)₂C₅]Br₂ и BiBr₃ в сильнокислой среде. Структура V образована катионами [(bipyH)₂C₅]⁴⁺ (рис. 5), анионами трех типов ([Bi₂Br₁₀]²⁻, [BiBr₆]³⁻, Br⁻) и кристаллизационными молекулами H₂O. Оба комплексных аниона расположены на центрах инверсии, анион [Bi₂Br₁₀]²⁻ упорядочен, в то время как в анионе [BiBr₆]³⁻ атом Bi и один из атомов Br разупорядочены. Анион Br⁻ по статистике занимает одну позицию с молекулой H₂O (расстояние Br…O 0.39 Å). Кратчайшие контакты упорядоченных атомов Br…Br составляют 3.56 и 3.96 Å.

Значение оптической ширины запрещенной зоны было определено для соединений I, III и VI, выделенных в чистом виде. Для бромовисмутатов I и III оно составило 2.84 и 2.88 эВ соответствен-



Рис. 5. Строение катиона $[(bipyH)_2C_5]^{4+}$ в структуре V.

но. Указанные величины характерны для большинства известных бромовисмутатов с изолированными анионами в структуре. Более низкое значение E_g для I может быть обусловлено наличием более коротких расстояний Br…Br (4.14 и 4.28 Å в I по сравнению с 5.10 Å в III). Значение E_g для иодовисмутата VI составляет 2.11 эВ и также характерно для большинства гибридных соединений с изолированными иодовисмутат-анионами. Таким образом, в полученных соединениях отсутствуют цепи анионов, наличие которых может приводить к понижению оптической ширины запрещенной зоны, как это произошло в [bipyC₂]₆(H₃O)₃[BiBr₅]₆[BiBr₆] [31].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и ЦКП ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К статье имеются дополнительные материалы, доступные для авторизированных пользователей по doi: 10.31857/S0044457X22070030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Mencel K., Starynowicz P., Siczek M. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 39. P. 14829. https://doi.org/10.1039/c9dt02916h
- 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
- 3. *Moskwa M., Bator G., Rok M. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 38. P. 13507. https://doi.org/10.1039/c8dt03121e
- 4. *Wang Y.L., Chen X.H., Shu W. et al.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 4. P. 573. https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1570167
- Pandey S., Chattopadhyay T., Dev S. et al. // Polyhedron. 2020. V. 179. P. 114335. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114335
- Wang P, Sheng W.W., Chen Z.R. et al. // J. Clust. Sci. 2021. V. 32. № 3. P. 727. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01829-0
- Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 469. P. 32. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.058
- Wang Y.-Y., Song L., Dai Z.-Q. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 304. P. 122611. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122611
- Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 312. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.10.010
- 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
- Buikin P.A., Rudenko A.Y., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 482. https://doi.org/10.1134/S0036023621040057
- 12. Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Laurinavichyute V.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 133. https://doi.org/10.1134/S0036023621020042

- Sharutin V.V., Yegorova I.V., Klepikov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1134/S0036023609010124
- 14. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Khisamov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 766. https://doi.org/10.1134/S0036023617060201
- 15. *Krautscheid H.* // ZAAC. 1995. V. 621. № 12. P. 2049. https://doi.org/10.1002/zaac.19956211212
- Carmalt C.J., Farrugia L.J., Norman N.C. // Z. Naturforsch., Sect. B: J. Chem. Sci. 1995. V. 50. № 11. P. 1591. https://doi.org/10.1515/znb-1995-1104
- 17. Kotov V.Y., Buikin P.A., Ilyukhin A.B. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 39. P. 18349. https://doi.org/10.1039/d1nj02390j
- Ganose A.M., Savory C.N., Scanlon D.O. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 1. P. 20. https://doi.org/10.1039/c6cc06475b
- Lee L.C., Huq T.N., Macmanus-Driscoll J.L. et al. // APL Mater. 2018. V. 6. № 8. https://doi.org/10.1063/1.5029484
- Stroyuk O. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. № 1. P. 2209. https://doi.org/10.3762/bjnano.9.207
- Waykar R., Bhorde A., Nair S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 146. P. 109608. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109608
- Usoltsev A.N., Elshobaki M., Adonin S.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 11. P. 5957. https://doi.org/10.1039/c8ta09204d
- Premkumar S., Liu D., Zhang Y. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 9. P. 9141. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01787
- Vassilakopoulou A., Papadatos D., Zakouras I. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 589. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.076
- 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
- 26. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Chem. A Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. https://doi.org/10.1002/chem.201703747
- 27. Bi W., Leblanc N., Mercier N. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 18. P. 4099. https://doi.org/10.1021/cm9016003

- 28. Leblanc N., Mercier N., Zorina L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 38. P. 14924. https://doi.org/10.1021/ja206171s
- 29. Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. https://doi.org/10.1002/ejic.201000755
- Skorokhod A., Mercier N., Allain M. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17123. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02384
- 31. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 958. https://doi.org/10.1134/S0036023616080027
- 32. Bowmaker G.A., Junk P.C., Lee Aaron M. et al. // Aust. J. Chem. 1998. V. 51. № 4. P. 293. https://doi.org/10.1071/C97036
- 33. Oswald I.W.H., Ahn H., Neilson J.R. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 43. P. 16340. https://doi.org/10.1039/c9dt03207j
- 34. *Goforth A.M., Tershansy M.A., Smith M.D. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2006. V. 62. № 9. P. M381. https://doi.org/10.1107/S0108270106025972
- 35. Adonin S.A., Gorokh I.D., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 11. P. 695. https://doi.org/10.1134/S1070328416110014
- 36. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2016. V. 72. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1107/S2052520616003954
- Popp F.D., Chesney D.K. // J. Heterocycl. Chem. 1972.
 V. 9. № 5. P. 1165. https://doi.org/10.1002/jhet.5570090541
- 38. Bruker // Apex II 2009. P. Bruker AXS Inc.
- 39. *Sheldrick G.M.* // Programs Scaling Absorpt. Correct. Area Detect. Data. 1997.
- 40. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- 41. *Coelho A.* // Bruker AXS GmbH 2009.
- $\mathbf{H}_{\mathbf{A}} = \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} = \mathbf{H}_{\mathbf{A}} + \mathbf{H}_{\mathbf{A}} +$
- 42. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12.
 № 1930. P. 593. http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf
- Balabanova S., Buikin P., Ilyukhin A. et al. // CSD Commun. 2021. https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cc298r1d