

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1'185'47'74 + 548.737

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗОДИМОРФНОМ  
РЯДУ ЗАМЕЩЕНИЯ  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-1$ )© 2023 г. Н. В. Сомов<sup>1</sup>, Ф. Ф. Чаусов<sup>2,\*</sup>, И. С. Казанцева<sup>2</sup>, Н. В. Ломова<sup>2</sup>, А. Н. Бельтюков<sup>2</sup>,  
М. А. Шумилова<sup>2</sup>, Н. Е. Суксин<sup>2</sup>, А. И. Ульянов<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский университет им. Н.Н. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

\* E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Гетерометаллические комплексы цинка и никеля с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-1$ ) образуют при кристаллизации изодиморфный ряд замещения. Крайние цинковый и никелевый члены имеют соответственно триклинную и моноклинную структуру. Промежуточные члены кристаллизуются в одной из этих фаз – либо в триклинной с преобладанием цинка  $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11.171(4)-11.2396(2)$ ,  $b = 11.2612(5)-11.28800(10)$ ,  $c = 12.3241(5)-12.35530(10)$  Å,  $\alpha = 108.422(4)^\circ-108.4510(10)^\circ$ ,  $\beta = 97.1603(16)^\circ-97.1790(10)^\circ$ ,  $\gamma = 117.0870(10)^\circ-117.133(2)^\circ$ ) и тригонально-бипирамидальной координацией атома металла, либо в моноклинной с преобладанием никеля  $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.9987(2)-12.05615(18)$ ,  $b = 18.6231(3)-18.7073(3)$ ,  $c = 21.0758(3)-21.1264(4)$  Å,  $\beta = 104.3044(17)^\circ-104.3688(16)^\circ$ ) и октаэдрической координацией атома металла. Изучена зависимость валентных углов, типа химической связи, спектроскопических и магнитных свойств от доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле  $x = [\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{Ni}])$ .

DOI: 10.31857/S0023476123020169, EDN: BSOJWL

## ВВЕДЕНИЕ

Структурная химия координационных соединений нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты  $\text{H}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$  ( $\text{H}_6\text{NTP}$ ) с металлами актуальна для создания новых функциональных материалов, например ингибиторов коррозии [1–5], бактерицидов [6, 7], противоопухолевых средств [8]. Поэтому координационные соединения NTP исследуют как за рубежом [9–11], так и в России [12–23].

В координационной химии распространено мнение, что “за редким исключением, стереохимические требования иона металла играют менее важную роль в циклообразовании, чем стереохимические свойства лиганда” [24]. Однако комплексы NTP, образующиеся в идентичных условиях с различными, хотя и близкими по свойствам металлами, часто имеют различную структуру [6, 14] и образуют изодиморфные ряды замещения [25], что объясняется именно влиянием стереохимии иона металла. Исследование особенностей кристаллических структур замещения, образуемых гетерометаллическими комплексами, дает новые знания о влиянии природы иона

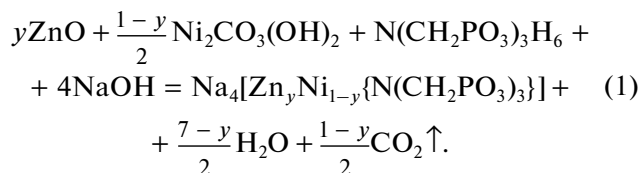
металла-комплексобразователя на структуру комплексных соединений. В рассмотренных ранее системах [26–28] это влияние с достаточной степенью точности описывается классической теорией кристаллического поля.

В настоящей работе рассмотрены кристаллохимические особенности фаз, образуемых гетерометаллическими комплексами NTP с цинком и никелем в изодиморфном ряду замещения  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-1$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез комплексов  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .* Навески гидроксокарбоната никеля(II) и оксида цинка рассчитывали так, чтобы выбранные молярные доли цинка (среди металлов-комплексобразователей)  $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$  составляли 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4 и 7/8 при суммарном содержании ионов никеля(II) и цинка 0.1 моль. Подготовленные навески растворяли в растворе, содержащем 30 г (0.1 моль) дважды перекристаллизованной NTP и 16 г (0.4 моль) NaOH (ХЧ,

ГОСТ 4328-77), в 200 мл дистиллированной воды при 75–90°C и интенсивном перемешивании:



После полного растворения осадка полученные растворы фильтровали и добавляли к раствору равный объем диметилсульфоксида (ДМСО). При медленном испарении растворителя при комнатной температуре образовались кристаллы гетерометаллических комплексов  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (здесь  $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$  – мольная доля цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле,  $[\text{Zn}]$  и  $[\text{Ni}]$  – молярные концентрации цинка и никеля в кристалле). Отбирали первую фракцию образующихся кристаллов, около 10% общего содержания комплексов в растворе. Полученные кристаллы промывали безводным ДМСО, затем абсолютированным изопропанолом и сушили на воздухе.

**Рентгеноструктурный анализ (РСА).** Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и результаты уточнения структуры полученных образцов приведены в табл. 1. Для исследования выбрали визуально однородные, правильно ограненные кристаллы. Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства с использованием программных комплексов SHELX [30] и WinGX [31]. Остальные атомы, включая атомы водорода, локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по  $|F|^2$  методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода уточняли в основном цикле методом наименьших квадратов в изотропном приближении смещений. Результаты РСА депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

Кристаллические структуры визуализированы с использованием программы VESTA 3.5.7 [32].

**Растровую электронную микроскопию и элементный анализ** полученных кристаллов проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Thermo Fisher Scientific Quattro S (США) с электронной пушкой с полевой эмиссией и с системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз приведены в табл. 2.

**Электронные спектры поглощения** монокристаллов получали при помощи спектрометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41,

используя источник излучения – галогеновую лампу, в интервале 400–1000 нм.

**Магнитную восприимчивость**  $\chi$  образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM NUVO МК-II (Великобритания) с максимальным намагничивающим полем  $H = 8 \times 10^5$  А/м при температуре  $293 \pm 2$  К. Для измерений порошки исследуемых материалов помещали в капсулы из желатина диаметром 7 и высотой 10 мм и заливали расплавленным полиэтиленгликолем ПЭГ-1000 ( $T_{\text{пл}} \approx 50^\circ\text{C}$ ). Для расчета  $\chi$  из измеренного магнитного момента вычитали суммарный магнитный момент держателя образцов, желатиновой капсулы и навески полиэтиленгликоля. Средний эффективный магнитный момент на атом металла-комплексобразователя определяли для парамагнитных образцов из закона Кюри  $\chi = N\mu_{\text{эф}}^2/3kT$ . Погрешность определения эффективного магнитного момента составила  $\pm 0.1\mu_B$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора.

**Рентгеновские фотоэлектронные спектры** получали на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 при возбуждении излучением  $\text{MgK}_\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Калибровку шкалы энергии связи прибора осуществляли по максимуму интенсивности линии углерода  $\text{C1s}$  (энергия связи  $E_B = 284.5$  эВ). Образцы измельченных кристаллических продуктов прессовали в компактные пластины толщиной 0.2–0.3 мм. Для статистической обработки спектров использовали программу Fityk 0.9.8 [33].

**ИК-спектры** получали с использованием таблеток (1 мг исследуемого вещества и 250 мг KBr) на фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Термогравиметрический анализ** проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 30–500°C при скорости нагрева 3°C/мин в атмосфере аргона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные продукты представляют собой две фазы различного состава (рис. 1, табл. 2). При росте из растворов с долей цинка  $y = 0–1/4$  образуется только моноклинная фаза кристалла (рис. 2а, 2б). Он имеет призматическую огранку, при этом акцессории роста на боковых гранях и на основаниях призмы резко различаются. Боковые грани призмы исчерчены в направлении, параллельном граням основания, что указывает на послыйный рост кристаллов, а в основании призмы наблюдаются макроступени из линейных сегментов, параллельных боковым граням призмы. Спайность весьма несовершенная. При  $y = 3/4–1$  образуется только триклинная фаза, представ-

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур

| Номер опыта                                                                  | 1                                                                        | 3                                                                        | 4                                                                                            | 6                                                                                          | 7                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Доля цинка в растворе<br>$y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ | 1/8                                                                      | 3/8                                                                      | 1/2                                                                                          | 3/4                                                                                        | 7/8                                                                                          |
| Формула (по данным PCA)                                                      | $\text{C}_3\text{H}_{30}\text{NNa}_4\text{NiO}_{21}\text{P}_3$           |                                                                          | $\text{C}_3\text{H}_{32}\text{NNa}_4\text{Ni}_{0.17}\text{O}_{22}\text{P}_3\text{Zn}_{0.83}$ | $\text{C}_3\text{H}_{32}\text{NNa}_4\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{22}\text{P}_3\text{Zn}_{0.9}$ | $\text{C}_3\text{H}_{32}\text{NNa}_4\text{Ni}_{0.19}\text{O}_{22}\text{P}_3\text{Zn}_{0.81}$ |
| $M$                                                                          | 659.86                                                                   |                                                                          | 683.39                                                                                       | 683.89                                                                                     | 683.29                                                                                       |
| Сингония, пр. гр., $Z$                                                       | Моноклинная, $C2/c$ , 8                                                  |                                                                          | Триклинная, $P1$ , 2                                                                         |                                                                                            |                                                                                              |
| $T$ , К                                                                      | 293(2)                                                                   |                                                                          |                                                                                              |                                                                                            |                                                                                              |
| $a, b, c$ , Å                                                                | 12.05615(18)<br>18.7073(3)<br>21.1264(4)                                 | 11.9987(2)<br>18.6231(3)<br>21.0758(3)                                   | 11.2171(4)<br>11.2612(5)<br>12.3241(5)                                                       | 11.24180(10)<br>11.28800(10)<br>12.35530(10)                                               | 11.2396(2)<br>11.2876(3)<br>12.3503(2)                                                       |
| $\alpha, \beta, \gamma$ , град                                               | 90<br>104.3688(16)<br>90                                                 | 90<br>104.3044(17)<br>90                                                 | 108.422(4)<br>97.175(3)<br>117.123(4)                                                        | 108.4510(10)<br>97.1790(10)<br>117.0870(10)                                                | 108.4345(18)<br>97.1603(16)<br>117.133(2)                                                    |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                                         | 4615.76(13)                                                              | 4563.43(14)                                                              | 1246.09(10)                                                                                  | 1255.12(2)                                                                                 | 1254.00(5)                                                                                   |
| $D_x$ , г см <sup>−3</sup>                                                   | 1.899                                                                    | 1.921                                                                    | 1.821                                                                                        | 1.810                                                                                      | 1.810                                                                                        |
| $\mu$ , мм <sup>−1</sup>                                                     | 1.217                                                                    | 1.231                                                                    | 1.304                                                                                        | 1.310                                                                                      | 1.292                                                                                        |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$                                              | 0.866/0.959                                                              | 0.132/1.000                                                              | 0.780/0.933                                                                                  | 0.68623/1.000                                                                              | 0.343/1.000                                                                                  |
| Учет поглощения                                                              | Аналитический [29]                                                       | Аналитический (Гаусс)                                                    | Аналитический [29]                                                                           | Эмпирический <sup>1</sup>                                                                  | Аналитический (Гаусс)                                                                        |
| $F(000)$                                                                     | 2720                                                                     | 2720                                                                     | 703                                                                                          | 704                                                                                        | 703                                                                                          |
| Размер кристалла, мм                                                         | $0.216 \times 0.170 \times 0.049$                                        | $0.368 \times 0.300 \times 0.132$                                        | $0.345 \times 0.180 \times 0.095$                                                            | $0.453 \times 0.322 \times 0.233$                                                          | $0.242 \times 0.187 \times 0.147$                                                            |
| Дифрактометр                                                                 | Oxford Diffraction Gemini S                                              | Rigaku XtaLab, MM003, P200K                                              | Oxford Diffraction Gemini S                                                                  | Rigaku XtaLab, MM003, P200K                                                                | Rigaku XtaLab, MM003, P200K                                                                  |
| Излучение/монокристаллатор/тип сканирования                                  | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å)/графит/ $\omega$                   |                                                                          |                                                                                              |                                                                                            |                                                                                              |
| $\theta$ , град                                                              | 3.489–30.503                                                             | 2.961–30.504                                                             | 3.403–30.507                                                                                 | 2.631–32.676                                                                               | 2.980–30.508                                                                                 |
| Пределы $h, k, l$                                                            | $-17 \leq h \leq 17$ ,<br>$-26 \leq k \leq 26$ ,<br>$-30 \leq l \leq 30$ | $-16 \leq h \leq 17$ ,<br>$-26 \leq k \leq 26$ ,<br>$-30 \leq l \leq 30$ | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-16 \leq k \leq 16$ ,<br>$-17 \leq l \leq 17$                     | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-16 \leq k \leq 16$ ,<br>$-17 \leq l \leq 17$                   | $-16 \leq h \leq 16$ ,<br>$-16 \leq k \leq 16$ ,<br>$-17 \leq l \leq 17$                     |
| Измерено рефлексов:                                                          |                                                                          |                                                                          |                                                                                              |                                                                                            |                                                                                              |
| всего/независимых/                                                           | 51 672/6999/                                                             | 93 595/6944/                                                             | 27 829/7587/                                                                                 | 43 218/7658/                                                                               | 51 130/7630/                                                                                 |
| $c I > 2\sigma(I)$ , $R_{\text{int}}$                                        | 5805, 0.0501                                                             | 6689, 0.0297                                                             | 6749, 0.0390                                                                                 | 7314, 0.0217                                                                               | 6486, 0.0669                                                                                 |
| Число параметров                                                             | 383                                                                      | 388                                                                      | 404                                                                                          | 435                                                                                        | 404                                                                                          |
| $S$                                                                          | 1.115                                                                    | 1.286                                                                    | 1.096                                                                                        | 1.055                                                                                      | 1.022                                                                                        |
| $R_1/wR_1$ (все данные)                                                      | 0.0376/0.0838                                                            | 0.0319/0.0767                                                            | 0.0356/0.1032                                                                                | 0.0178/0.0472                                                                              | 0.0298/0.0682                                                                                |
| $R_2/wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )                                          | 0.0502/0.0884                                                            | 0.0331/0.0770                                                            | 0.0409/0.1087                                                                                | 0.0189/0.0476                                                                              | 0.0396/0.0711                                                                                |
| $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ , э Å <sup>−3</sup>        | −0.387/0.711                                                             | −0.597/0.691                                                             | −0.809/1.394                                                                                 | −0.379/0.431                                                                               | −0.368/0.503                                                                                 |
| CCDC                                                                         | 2201 860                                                                 | 2201 777                                                                 | 2201 779                                                                                     | 2201 780                                                                                   | 2201 781                                                                                     |
| Степень подобия полиэдра атома металла эталонным полиэдрам [15]:             |                                                                          |                                                                          |                                                                                              |                                                                                            |                                                                                              |
| Тригональная бипирамида                                                      | 0.19936(17) <sup>2</sup>                                                 | 0.19492(17) <sup>2</sup>                                                 | 0.30755(19)                                                                                  | 0.30352(17)                                                                                | 0.30466(18)                                                                                  |
| Тетрагональная пирамида                                                      | 0.6329(2) <sup>2</sup>                                                   | 0.62891(19) <sup>2</sup>                                                 | 0.20254(18)                                                                                  | 0.19790(17)                                                                                | 0.19884(17)                                                                                  |
| с центральным атомом в основании пирамиды                                    |                                                                          |                                                                          |                                                                                              |                                                                                            |                                                                                              |
| Октаэдр                                                                      | 0.58939(19)                                                              | 0.57510(19)                                                              | —                                                                                            | —                                                                                          | —                                                                                            |

<sup>1</sup>CrysAlisPro 1.171.39.8e (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).<sup>2</sup>За исключением атома N.

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз (мас. %)

| Номер опыта      | 1                      |             | 2                      |             | 3                      |             | 4                      |             | 5                      |             | 6                      |             | 7                      |            |
|------------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|------------|
| Доля Zn у        | 1/8                    |             | 1/4                    |             | 3/8                    |             | 1/2                    |             | 5/8                    |             | 3/4                    |             | 7/8                    |            |
| Моноклинная фаза | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено    |
| C                | 7.94                   | 7.9 ± 1.0   | 7.93                   | 7.7 ± 1.0   | 7.94                   | 7.6 ± 1.0   | 7.94                   | 7.8 ± 0.9   | 7.94                   | 7.8 ± 1.0   |                        |             |                        |            |
| N                | 3.09                   | 3.0 ± 0.4   | 3.09                   | 3.1 ± 0.4   | 3.09                   | 3.2 ± 0.4   | 3.09                   | 3.3 ± 0.4   | 3.09                   | 3.1 ± 0.4   |                        |             |                        |            |
| O                | 35.26                  | 35.2 ± 3.5  | 35.25                  | 35.0 ± 3.5  | 35.26                  | 35.3 ± 3.5  | 35.26                  | 35.7 ± 3.5  | 35.26                  | 34.4 ± 3.5  |                        |             |                        |            |
| Na               | 20.27                  | 21.7 ± 2.0  | 20.26                  | 20.3 ± 2.0  | 20.26                  | 20.6 ± 2.0  | 20.27                  | 19.9 ± 2.0  | 20.27                  | 20.5 ± 2.0  |                        |             |                        |            |
| P                | 20.48                  | 20.6 ± 1.2  | 20.47                  | 20.7 ± 1.2  | 20.48                  | 19.9 ± 1.2  | 20.48                  | 20.9 ± 1.2  | 20.48                  | 21.6 ± 1.2  |                        |             |                        |            |
| Ni               | 12.68                  | 11.3 ± 0.2  | 12.28                  | 12.4 ± 0.3  | 12.55                  | 12.9 ± 0.3  | 12.68                  | 12.2 ± 0.2  | 12.68                  | 12.3 ± 0.3  |                        |             |                        |            |
| Zn               | 0.29                   | 0.30 ± 0.03 | 0.72                   | 0.70 ± 0.07 | 0.43                   | 0.50 ± 0.04 | 0.29                   | 0.20 ± 0.04 | 0.29                   | 0.40 ± 0.01 |                        |             |                        |            |
| Доля Zn x        | 0.02                   |             | 0.05                   |             | 0.03                   |             | 0.02                   |             | 0.02                   |             |                        |             |                        |            |
| Триклинная фаза  | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено     | Вычислено <sup>1</sup> | Найдено    |
| C                |                        |             |                        |             | 7.85                   | 8.0 ± 1.0   | 7.85                   | 8.0 ± 0.9   | 7.85                   | 7.9 ± 1.0   | 7.85                   | 8.0 ± 1.0   | 7.84                   | 9.0 ± 1.0  |
| N                |                        |             |                        |             | 3.05                   | 3.4 ± 0.4   | 3.05                   | 3.1 ± 0.3   | 3.05                   | 3.2 ± 0.4   | 3.05                   | 3.0 ± 0.4   | 3.05                   | 3.1 ± 0.4  |
| O                |                        |             |                        |             | 34.85                  | 34.1 ± 3.5  | 34.84                  | 34.2 ± 3.5  | 34.84                  | 34.8 ± 3.5  | 34.84                  | 35.3 ± 3.5  | 34.81                  | 33.1 ± 3.0 |
| Na               |                        |             |                        |             | 20.03                  | 19.8 ± 2.0  | 20.02                  | 20.5 ± 2.0  | 20.02                  | 19.7 ± 2.0  | 20.03                  | 20.1 ± 2.0  | 20.01                  | 19.8 ± 2.0 |
| P                |                        |             |                        |             | 20.24                  | 21.4 ± 1.3  | 20.23                  | 20.5 ± 1.2  | 20.23                  | 20.4 ± 1.2  | 20.24                  | 19.9 ± 1.2  | 20.22                  | 20.4 ± 1.2 |
| Ni               |                        |             |                        |             | 2.30                   | 2.70 ± 0.19 | 2.04                   | 2.20 ± 0.09 | 2.04                   | 1.90 ± 0.06 | 2.17                   | 2.30 ± 0.35 | 1.28                   | 1.3 ± 0.1  |
| Zn               |                        |             |                        |             | 11.68                  | 10.7 ± 0.2  | 11.96                  | 11.5 ± 0.3  | 11.96                  | 12.3 ± 0.3  | 11.82                  | 11.5 ± 0.3  | 12.80                  | 12.7 ± 0.3 |
| Доля Zn x        |                        |             |                        |             | 0.82                   |             | 0.84                   |             | 0.85                   |             | 0.83                   |             | 0.90                   |            |

<sup>1</sup>С учетом доли цинка x, найденной при анализе.

ленная крупными кристаллами, ограниченными пинакоидами  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{001\}$  (рис. 2в). На гранях пинакоида  $\{001\}$  наблюдается интенсивная исчерченность по плоскостям  $(1\bar{1}0)$ , на остальных гранях аксессуарии роста выражены слабее. Спайность по плоскостям  $(100)$ ,  $(010)$  и  $(001)$  совершенная. В интервале  $y = 3/8 - 5/8$  образуется двухфазный кристаллический продукт: триклинная фаза представлена ограниченными кристаллами, а моноклинная — в основном фибриллярными агрегатами (рис. 2г).

Триклинная фаза, характерная для комплексов с преобладанием цинка, отвечает формуле  $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . Доля цинка среди металлов-комплексобразователей  $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$  в этой фазе варьируется от 0.82 до 0.90 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент его структуры и его кристаллическая упаковка представлены на рис. 3, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3. Цвет кристалла (рис. 3а) — от бесцветного (при доле цинка  $x = 1$ ) до лососево-красного (при  $x = 0.83$ ). Строение координационной сферы иона металла в этой фазе (рис. 3б) сходно с ранее исследованными комплексами  $[\text{M}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) [4, 6, 12, 21]. Координационное число (КЧ) атома металла КЧ = 5; координационный полиэдр — искаженная тригональная бипирамида, в плоскости основания которой находятся атомы кислорода различных  $\text{PO}_3$ -групп молекулы лиганда, в одной вершине — атом азота, в противоположной — атом кислорода соседней молекулы лиганда. В центре структурной единицы формируется плоский квадрупольный цикл  $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}$ .

Молекула лиганда имеет псевдотригональную конформацию. Межатомные расстояния, валентные и торсионные углы во всех трех  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвях близки друг к другу:  $\text{N}-\text{C} = 1.482(2) - 1.4920(17)$ ,  $\text{C}-\text{P} = 1.8203(17) - 1.8257(9)$ ,  $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5413(7) - 1.5603(10)$ ,  $\text{P}-\text{O} = 1.5024(7) - 1.5223(7)$  Å,  $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 109.06(9)^\circ - 112.59(9)^\circ$ ,  $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 101.56(6)^\circ - 103.72(7)^\circ$ ,  $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 106.78(8)^\circ - 109.96(7)^\circ$ ,  $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 33.09(11)^\circ - 37.02(18)^\circ$ ,  $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 37.62(17)^\circ - 48.85(11)^\circ$ . Эти параметры имеют меньший разброс, чем в молекуле свободной НТР [34] ( $\text{N}-\text{C} = 1.496(4) - 1.509(4)$ ,  $\text{C}-\text{P} = 1.809(3) - 1.834(3)$ ,  $\text{P}-\text{O} = 1.465(3) - 1.543(3)$  Å,  $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 112.6(2)^\circ - 117.9(2)^\circ$ ,  $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 97.3(2)^\circ - 109.8(2)^\circ$ ), что указывает на выравнивание связей и валентных углов при депротонировании молекулы НТР и образовании комплекса. Длины связей  $\text{P}-\text{O}(\text{M})$  увеличиваются по сравнению со связями  $\text{P}-\text{O}$  как в структуре комплекса, так и в свободной НТР из-за смещения электронной плотности к атому  $d$ -металла. В отличие от гетерометаллических комплексов НТР, содержащих медь [25–28], в рассматриваемой кристаллической

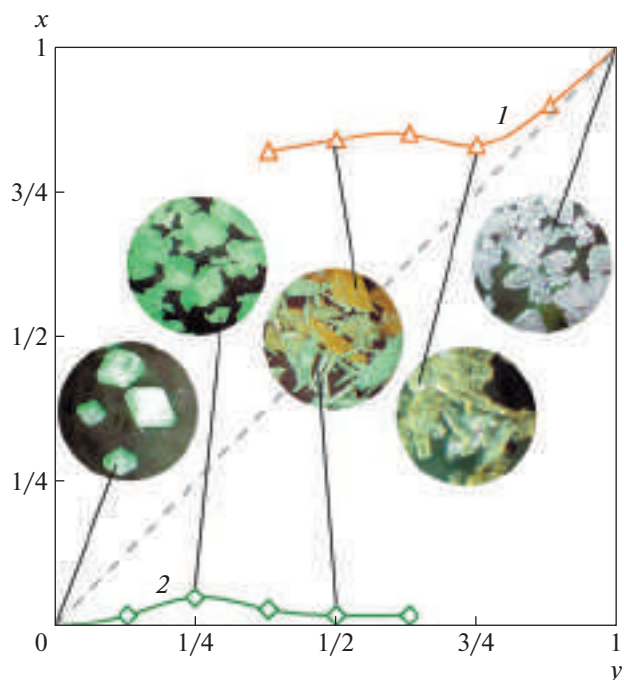
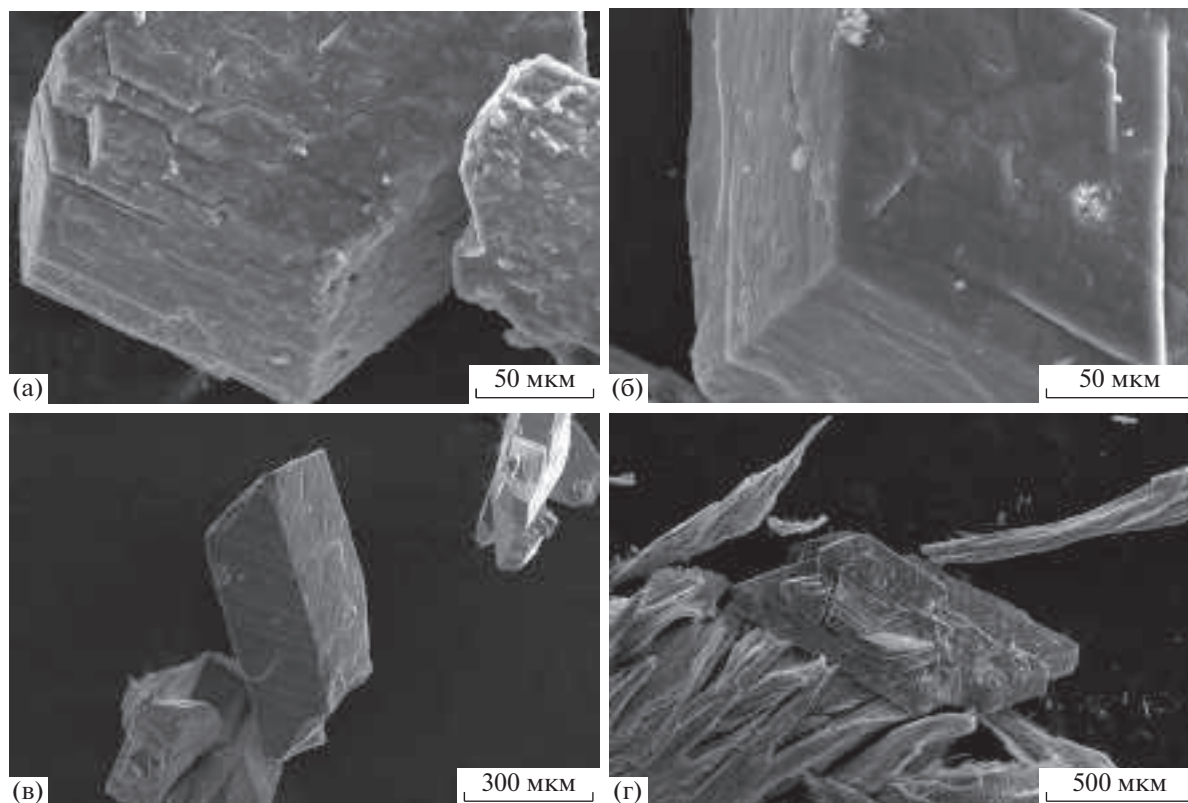


Рис. 1. Зависимость мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле  $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$  от мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в растворе  $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$  для триклинной фазы  $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (1) и моноклинной фазы  $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (2). Приведены фотографии кристаллических продуктов (оптический микроскоп, темное поле, увеличение  $\times 40$ ) и отмечены соответствующие данные о составе.

ской структуре отсутствует разупорядочение положений атомов кислорода  $\text{PO}_3$ -группы.

Геометрический параметр тригональности  $\tau$  [35] координационной сферы атома металла для триклинной фазы составляет в среднем 0.567–0.571 (значение  $\tau = 0$  соответствует тетрагонально-пирамидальной конфигурации, а  $\tau = 1$  — тригональной бипирамиде). Для чисто цинкового комплекса [4]  $\tau = 0.574$ .

Кристаллическую упаковку триклинной фазы (рис. 3в) формируют направленные вдоль оси  $c$  “колонны” димерных комплексных анионов  $[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$ , лежащих в плоскостях  $(1\bar{1}0)$ ; геометрические центры комплексных анионов совпадают с центрами инверсии кристаллической структуры. В плоскостях  $(2\bar{2}0)$  лежат “гофрированные” слои ионов  $\text{Na}^+$ . Координационный полиэдр иона  $\text{Na}1$  — искаженная тетрагональная пирамида с параметром тригональности  $\tau = 0.483$ , ионов  $\text{Na}2$  и  $\text{Na}4$  — искаженные октаэдры, иона  $\text{Na}3$  — искаженная тригональная бипирамида с  $\tau = 0.567$ . Атомы  $\text{Na}1$  и  $\text{Na}3$  образуют

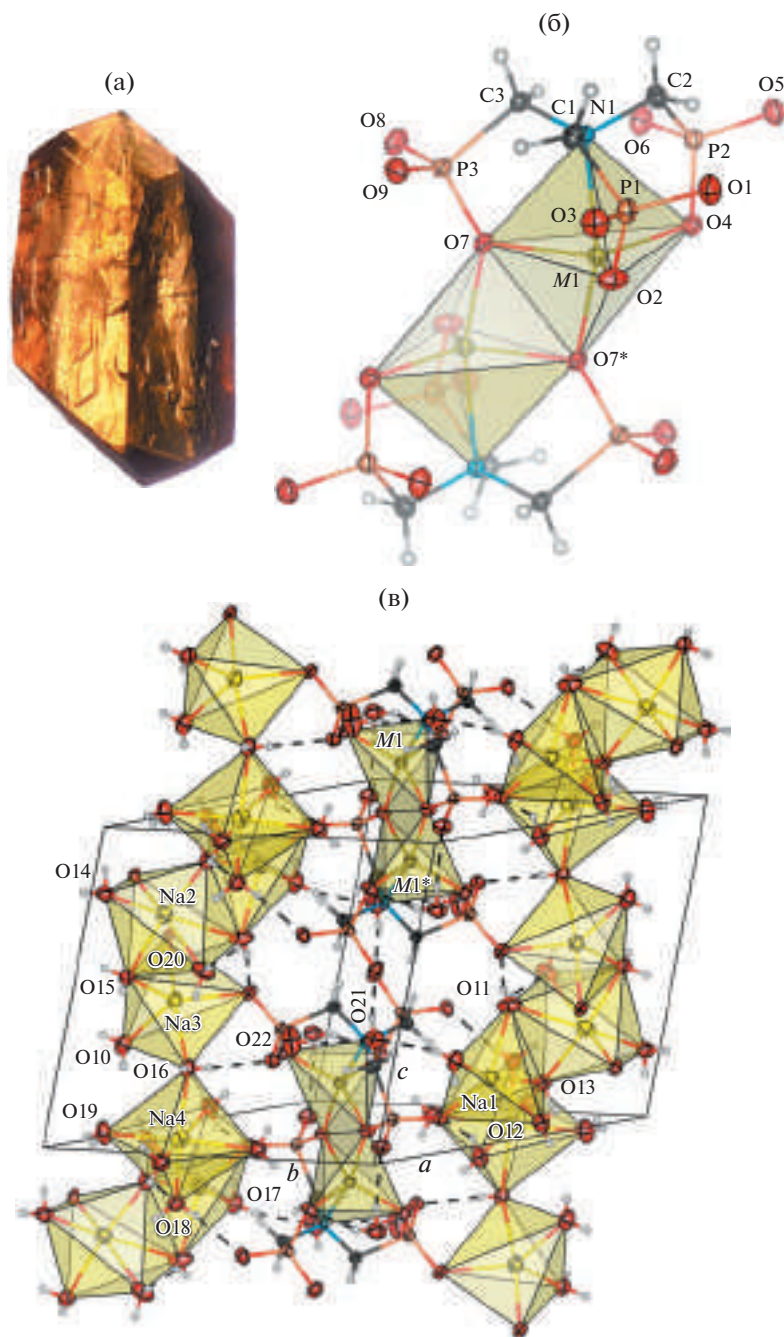


**Рис. 2.** РЭМ-изображения кристаллов  $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (б),  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (в) и смеси фаз  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (ограниченные кристаллы) и  $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (фибриллярные структуры) (г).

ионные связи с атомами кислорода  $\text{PO}_3$ -групп молекулы НТР и координационные — с молекулами кристаллизационной воды, а ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Na}^{2+}$  — только с молекулами кристаллизационной воды. Молекулы воды  $\text{O}10\text{—O}20$  координированы ионами  $\text{Na}^+$ , а молекулы  $\text{O}21$  и  $\text{O}22$  являются сольватными.

Моноклинная фаза с преобладанием никеля соответствует формуле  $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и содержит долю цинка  $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$  от 0.02 до 0.05 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент структуры и кристаллическая упаковка представлены на рис. 4, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 4. Кристалл ярко-зеленого цвета (рис. 4а). Структура этой фазы близка к структуре ранее изученного комплекса НТР с  $\text{Ni}$ , кристаллизующегося также в моноклинной фазе [14], и фазы с преобладанием никеля в изодиморфном ряду замещения  $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [25, 27]. У атома металла КЧ = 6, координационный полиэдр — искаженный октаэдр, в трех меридионально расположенных вершинах которого находятся атомы кислорода различных  $\text{PO}_3$ -групп молекулы лиганда, а в трех других вершинах — атом азота, молекула воды и атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис. 4б). Два атома металла соседних структурных единиц образуют плоский квадрупольный цикл  $\text{M—O—M—O}$ .

Молекула НТР имеет плоскость псевдосимметрии: две ее  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветви зеркально-симметричны относительно плоскости, в которой лежит третья  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвь. Межатомные расстояния и валентные углы в  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвях заметно различаются: в крайних ветвях  $\text{N—C} = 1.485(3)\text{—}1.491(2)$ ,  $\text{C—P} = 1.826(2)\text{—}1.8307(19)$ ,  $\text{P—O}(\text{M}) = 1.5282(16)\text{—}1.5380(14)$ ,  $\text{P—O} = 1.5136(16)\text{—}1.5326(14)$  Å,  $\text{N—C—P} = 111.27(12)^\circ\text{—}111.89(14)^\circ$ ,  $\text{C—P—O}(\text{M}) = 103.43(9)^\circ\text{—}104.25(8)^\circ$ ,  $\text{C—P—O} = 105.76(8)^\circ\text{—}109.59(10)^\circ$ , а в средней ветви  $\text{N—C} = 1.507(3)\text{—}1.510(2)$ ,  $\text{C—P} = 1.849(2)\text{—}1.8555(19)$ ,  $\text{P—O}(\text{M}) = 1.5459(15)\text{—}1.5496(14)$ ,  $\text{P—O} = 1.5120(16)\text{—}1.5221(14)$  Å,  $\text{N—C—P} = 117.37(12)^\circ\text{—}117.70(14)^\circ$ ,  $\text{C—P—O}(\text{M}) = 103.36(9)^\circ\text{—}103.41(8)^\circ$ ,  $\text{C—P—O} = 107.79(9)^\circ\text{—}109.18(10)^\circ$ . Особенно существенно различие в торсионных углах: в боковых ветвях  $\text{P—C—N—Zn} = 41.11(17)^\circ\text{—}42.40(18)^\circ$ ,  $\text{N—C—P—O} = 33.40(19)^\circ\text{—}38.14(18)^\circ$ , а в средней ветви  $\text{P—C—N—Zn} = 0.27(17)^\circ\text{—}0.27(19)^\circ$ ,  $\text{N—C—P—O} = 4.68(16)^\circ\text{—}4.72(19)^\circ$ . Эти различия вызваны изменением конформации молекулы лиганда по



**Рис. 3.** Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение  $\times 40$ ) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса  $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  в триклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (\*)  $-x, -y, -z$ .

сравнению со свободной НТР и с рассмотренным выше комплексом с триклинной структурой.

Кристаллическая упаковка — слоистая (рис. 4в): в плоскостях (001) и (002) лежат слои димерных комплексных анионов  $[(\text{Ni},\text{Zn})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$ , окруженных ионами  $\text{Na}^+$  в позициях Na1–Na3, координирующих молекулы кристаллизационной воды. В плоскостях (004) лежат слои ионов  $\text{Na}^+$

в позициях Na4 и Na5, также координирующих молекулы кристаллизационной воды. Координационные полиэдры ионов Na1, Na3 и Na5 — искаженные октаэдры, Na2 — искаженная пентагональная бипирамида, Na4 — искаженный тетраэдр. Атомы Na1–Na4 соединены ионными связями с атомами кислорода  $\text{PO}_3$ -групп молекулы НТР и координационными — с молекулами кристаллизационной воды, а ион Na5 связан только с моле-

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния  $d$  и валентные углы  $\omega$  для триклинных фаз  $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  с различным содержанием Zn

| Номер опыта               | Литература [4]        | 4                     | 6                     | 7                     |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Доля Zn $x$               | 1.00                  | 0.84                  | 0.83                  | 0.90                  |
| Связь                     | $d, \text{\AA}$       |                       |                       |                       |
| $M-\text{N1}$             | 2.2548(7)             | 2.2459(13)            | 2.2571(11)            | 2.2532(15)            |
| $M-\text{O2}$             | 1.9882(7)             | 1.9869(12)            | 1.9915(9)             | 1.9902(13)            |
| $M-\text{O4}$             | 2.0184(7)             | 2.0198(12)            | 2.0219(10)            | 2.0213(15)            |
| $M-\text{O7}$             | 2.0876(7)             | 2.0841(12)            | 2.0907(6)             | 2.0893(9)             |
| $M-\text{O7}^*$           | 2.0151(6)             | 2.0149(11)            | 2.0199(9)             | 2.0186(13)            |
| $\text{N}-\text{C}$       | 1.4807(9)–1.4843(9)   | 1.482(2)–1.486(2)     | 1.4841(11)–1.4887(11) | 1.4839(18)–1.4920(17) |
| $\text{C}-\text{P}$       | 1.8208(8)–1.8218(8)   | 1.8203(17)–1.8224(17) | 1.8242(9)–1.8257(9)   | 1.8232(14)–1.8244(15) |
| $\text{P}-\text{O}(M)$    | 1.5414(6)–1.5564(6)   | 1.5413(7)–1.5435(8)   | 1.5458(7)–1.5601(7)   | 1.5466(11)–1.5603(10) |
| $\text{P}-\text{O}$       | 1.5111(6)–1.5191(6)   | 1.5024(7)–1.5149(7)   | 1.5147(7)–1.5223(7)   | 1.5111(12)–1.5198(12) |
| $\text{Na1}-\text{O}$     | 2.2991(10)–2.4280(9)  | 2.299(3)–2.4260(19)   | 2.3046(13)–2.4317(11) | 2.3023(19)–2.4333(16) |
| $\text{Na2}-\text{O}$     | 2.3475(11)–2.6280(9)  | 2.343(3)–2.6280(19)   | 2.3530(12)–2.6331(11) | 2.3504(18)–2.6325(16) |
| $\text{Na3}-\text{O}$     | 2.3448(6)–2.4418(10)  | 2.3429(12)–2.442(3)   | 2.3503(7)–2.4463(13)  | 2.445(2)–2.3486(10)   |
| $\text{Na4}-\text{O}$     | 2.3971(9)–2.5271(13)  | 2.333(2)–2.525(3)     | 2.3392(12)–2.5310(15) | 2.3406(18)–2.533(3)   |
| Углы                      | $\omega, \text{град}$ |                       |                       |                       |
| $\text{N1}-M-\text{O7}^*$ | 163.29(2)             | 163.37(5)             | 163.30(3)             | 163.27(4)             |
| $\text{O2}-M-\text{O4}$   | 114.48(3)             | 114.22(6)             | 114.39(3)             | 114.32(5)             |
| $\text{O2}-M-\text{O7}$   | 114.67(3)             | 114.54(5)             | 114.60(4)             | 114.62(6)             |
| $\text{O4}-M-\text{O7}$   | 128.82(2)             | 129.33(5)             | 129.03(4)             | 129.08(5)             |

\* Симметрично-эквивалентная позиция:  $-x, -y, -z$ .

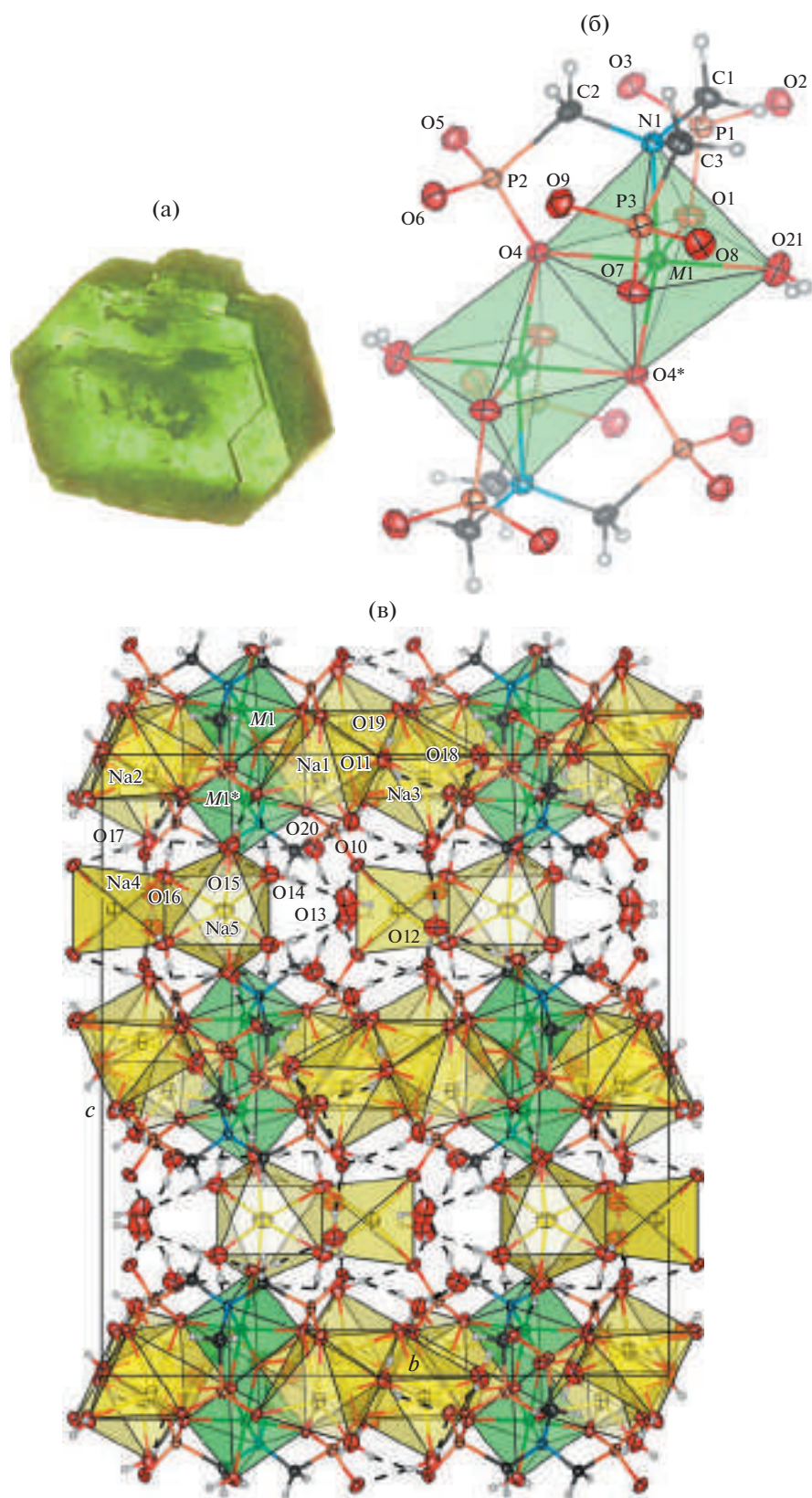
кулами кристаллизационной воды. Молекулы воды O10, O11 и O14–O19 координированы ионами  $\text{Na}^+$ , а молекулы O12, O13 и O20 являются сольватными.

Для иона  $\text{Ni}^{2+}$  с электронной оболочкой  $3d^8$  характерен эффект экстрастабилизации кристаллическим полем, причем энергия экстрастабилизации значительна как в конфигурации октаэдра, так и в конфигурации тетрагональной пирамиды или тригональной бипирамиды:  $1.2\Delta$ ,  $-1.086\Delta$  и  $-0.627\Delta$  соответственно, где  $\Delta$  – энергия расщепления  $3d$ -орбиталей кристаллическим полем [36, 37]. Ион  $\text{Zn}^{2+}$  с заполненной электронной оболочкой  $3d^{10}$  не подвергается экстрастабилизации кристаллическим полем. Поэтому замещение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  в целом энергетически невыгодно и происходит лишь в малой степени вследствие влияния энтропийного фактора, а обратный процесс – замещение ионов  $\text{Zn}^{2+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  – энергетически выгоден и ограничен лишь стереохимическими свойствами координацион-

ного окружения. При частичном замещении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  величина  $\Delta$  возрастает из-за большего орбитального радиуса  $3d$ -орбиталей иона  $\text{Ni}^{2+}$  по сравнению с ионом  $\text{Zn}^{2+}$  [38].

Так как замещение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ионами  $\text{Zn}^{2+}$  мало (не более 5%), структурные параметры моноклинной фазы, в которой преобладает никель, при изменении доли цинка в растворе  $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$  практически не изменяются (табл. 4).

Напротив, при замещении ионов цинка ионами никеля в триклинной фазе (табл. 3) заметно искажается координационный полиэдр атома металла (рис. 5): в основании тригональной бипирамиды больший из валентных углов увеличивается, а два других уменьшаются, что приводит к тетрагонально-пирамидальному искажению полиэдра. Это обусловлено тем, что в координации правильной тригональной бипирамиды для иона  $\text{Ni}^{2+}$  состояния  $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$  и  $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$  оказываются вырожденными,



**Рис. 4.** Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение  $\times 40$ ) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса  $\text{Na}_4[(\text{Ni,Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  в моноклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (\*)  $-x, -y, -z$ .

**Таблица 4.** Основные межатомные расстояния  $d$  и валентные углы  $\omega$  для моноклинных фаз  $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  с различным содержанием Zn

| Номер опыта  | 1                      | 3                     | Литература [14]       |
|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Доля Zn $x$  | 0.02                   | 0.03                  | 0.00                  |
| Связь        | $d, \text{\AA}$        |                       |                       |
| $M-N1$       | 2.1051(17)             | 2.1111(16)            | 2.1077(11)            |
| $M-O1$       | 2.0859(15)             | 2.0845(14)            | 2.0854(10)            |
| $M-O4$       | 2.0644(15)             | 2.0680(13)            | 2.0645(10)            |
| $M-O4^*$     | 2.0528(14)             | 2.0506(13)            | 2.0525(9)             |
| $M-O7$       | 2.0926(15)             | 2.0930(14)            | 2.0909(10)            |
| $M-O21^W$    | 2.0953(17)             | 2.0955(15)            | 2.0958(12)            |
| $N-C$        | 1.485(3)–1.507(3)      | 1.489(2)–1.510(2)     | 1.4850(17)–1.5034(16) |
| $C-P$        | 1.826(2)–1.849(2)      | 1.8274(19)–1.8555(19) | 1.8254(13)–1.8521(13) |
| $P-O(M)$     | 1.5282(16)–1.5459(15)1 | 1.5334(14)–1.5496(14) | 1.5303(11)–1.5462(10) |
| $P-O$        | 1.5120(16)–1.5248(16)1 | 1.5199(14)–1.5326(14) | 1.5140(11)–1.5282(11) |
| $Na1-O$      | 2.3437(18)–2.592(3)    | 2.3387(16)–2.5834(18) | 2.3401(12)–2.5972(13) |
| $Na2-O$      | 2.3475(18)–2.710(3)    | 2.3417(16)–2.7041(18) | 2.3473(12)–2.7011(13) |
| $Na3-O$      | 2.3417(18)–2.821(3)    | 2.3303(15)–2.7862(18) | 2.3424(13)–2.8222(16) |
| $Na4-O$      | 2.3239(17)–2.371(3)    | 2.3147(15)–2.359(2)   | 2.3202(12)–2.3739(16) |
| $Na5-O$      | 2.365(3)–2.614(3)      | 2.3483(16)–2.581(3)   | 2.3616(17)–2.6078(19) |
| Углы         | $\omega$ , град        |                       |                       |
| $N1-M-O4^*$  | 167.89(8)              | 167.39(7)             | 167.97(5)             |
| $O1-M-O7$    | 171.86(6)              | 172.24(6)             | 172.07(4)             |
| $O4-M-O21^W$ | 179.02(7)              | 178.80(7)             | 178.78(5)             |
| $O4-M-O4^*$  | 80.04(7)               | 79.77(7)              | 80.09(5)              |

\* Симметрично-эквивалентная позиция:  $-x, -y, -z$ .<sup>W</sup> Молекула воды.

что в соответствии с теоремой Яна–Теллера приводит к понижению симметрии и снятию вырождения [36, 37].

Анализ карт распределения разностной электронной плотности (рис. 6) показывает, что в комплексе  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6а, 6г) имеет место приблизительно сферически-симметричное распределение электронной плотности в окрестности иона  $\text{Zn}^{2+}$ , что согласуется со сферической симметрией заполненной электронной оболочки  $3d^{10}$ . При частичном замещении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и сохранении координации тригональной бипирамиды в комплексе  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6б, 6д) в окрестности иона металла появляются локальные максимумы электронной плотности “а”. Эти локальные максимумы могут быть объ-

яснены влиянием лепестков частично заселенных орбиталей  $3d_{xy}$  и  $3d_{x^2-y^2}$  иона  $\text{Ni}^{2+}$ . Кулоновское взаимодействие локальных максимумов с электронной плотностью ионов кислорода в теории кристаллического поля учитывается как вклад в энергию экстрастабилизации и приводит к тетрагональному искажению координационного полиэдра атома металла. Распределение электронной плотности в комплексе  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6в, 6е) имеет ярко выраженную угловую зависимость с локальными максимумами, характерными для незаполненной электронной оболочки  $3d^6$  иона  $\text{Ni}^{2+}$ .

Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7) показывают, что в обоих комплексах ион

$\text{Ni}^{2+}$  находится в высокоспиновом состоянии с электронной конфигурацией  $3d^{2\downarrow 4\uparrow}$ . В спектре моноклинного комплекса наблюдаются полосы поглощения, характерные для  $d-d$ -переходов иона  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом поле: 10652 ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ ), 13177 ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$ ), 15302 ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ ), 22182 ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$ ) [39]. Оценка энергии расщепления  $3d$ -орбиталей кристаллическим полем дает величину  $\Delta \approx 6500 \text{ см}^{-1}$ . В спектре триклинного комплекса присутствуют полосы  $d-d$ -переходов с частотами, которые близки к характерным частотам переходов для иона  $\text{Ni}^{2+}$  в поле кристалла с тригонально-бипирамидальной симметрией: 10670 ( ${}^3E \rightarrow {}^3A_1$ ), 12571 ( ${}^3E \rightarrow {}^3A_2, {}^3A'_1, {}^3A'_2$ ), 19287 ( ${}^3E \rightarrow {}^3E(P)$ ), 22376  $\text{см}^{-1}$  ( ${}^3E \rightarrow {}^3A_2(P)$ ) [40]. Оценка энергии расщепления  $3d$ -орбиталей кристаллическим полем приводит к величине  $\Delta \approx 11000 \text{ см}^{-1}$ . Повышение  $\Delta$  в координационном полиэдре триклинного комплекса по сравнению с моноклинным обусловлено, по-видимому, уменьшением среднего расстояния никель–лиганд (табл. 3, 4).

Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов, измеренные при температуре 298(2) К, приведены в табл. 5. Можно сделать вывод, что магнитное поведение образцов обусловлено замещением части парамагнитных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  диамагнитными ионами  $\text{Zn}^{2+}$ .

Рентгеновский фотоэлектронный спектр комплекса  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8, кривая 1) содержит спин-орбитальный дублет с составляющими  $\text{Ni}2p_{3/2}$  с максимумом при  $E_B = 855.9 \text{ эВ}$  и шириной на половине высоты (ШПВ) 3.2 эВ и  $\text{Ni}2p_{1/2}$  с  $E_B = 873.5 \text{ эВ}$  и ШПВ = 4.1 эВ (расщепление  $\Delta_{s-o} = 17.6 \text{ эВ}$ ). Каждая из составляющих спектра представляет собой неразрешенный мультиплет, расщепление которого обусловлено взаимодействием спина фотоионизационной  $2p$ -дырки с суммарным спином неспаренных  $3d$ -электронов атома металла [41, 42]. Наблюдается развитая спутная структура, возникающая в результате встряски (*shake-up*) электронной системы атома, интенсивность которой достигает половины интенсивности основных спектральных линий. По характеру спутной структуры  $\text{Ni}2p$ -спектр комплекса  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  близок к спектру гидроксида никеля(II) [43, 44], в структуре которого атом Ni координирован атомами кислорода в искаженной октаэдрической конфигурации. В спектре  $\text{Ni}2p$ -электронов комплекса  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8, кривая 2) составляющие спин-орбитального дублета имеют максимумы при  $E_B = 855.6$  и  $873.9 \text{ эВ}$  (расщепление  $\Delta_{s-o} = 18.3 \text{ эВ}$ ) и ШПВ = 3.5 и 4.5 эВ соответственно. Это свидетельствует о некотором увеличении расщепления мультиплетов, возможно, из-за увеличения инте-

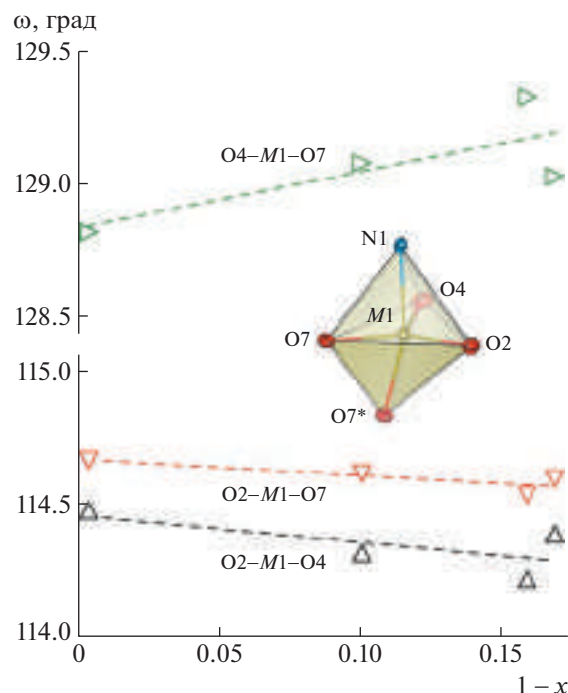
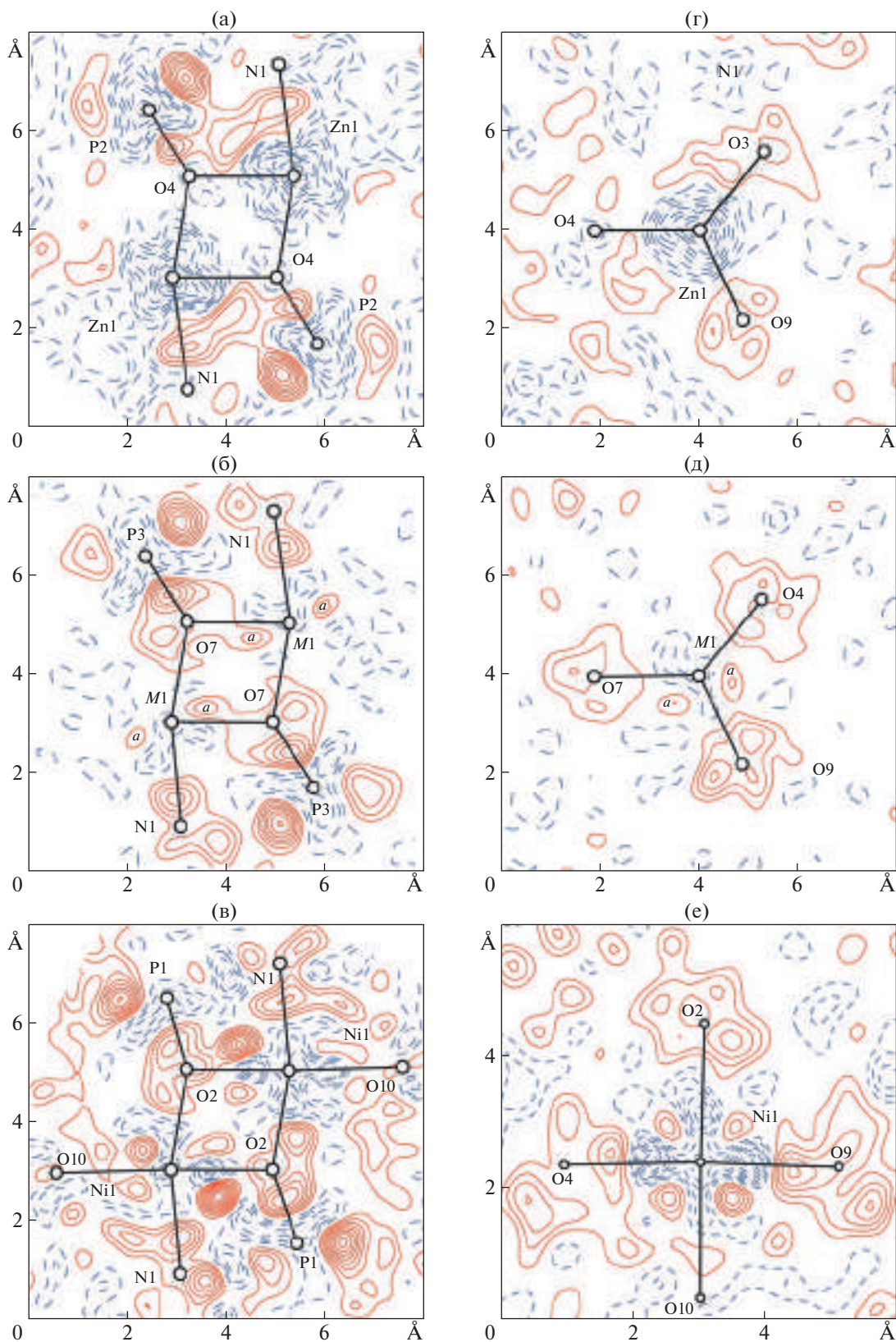


Рис. 5. Зависимость валентных углов  $\omega$  в координационном полиэдре атома металла от доли цинка  $x$  в триклинной фазе.

грала перекрывания  $2p-3d$ -состояний. Интенсивность спутной структуры *shake-up* ниже, чем в спектре комплекса  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ; кроме того, наблюдается разрешение спутной структуры – возникает ряд пиков. Описаны аналогичные снижение интенсивности и разрешение спутной структуры *shake-up*  $\text{Ni}2p$ -спектра в спектрах хлорида, бромиды и йодида никеля, причем интенсивность снижается по мере повышения степени ковалентности связи

Таблица 5. Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов  $\chi$  и средний магнитный момент на атом металла-комплексобразователя  $\mu$

| Доля Zn в растворе<br>$y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ | $\chi$ , $10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ | $\mu$ , $\mu_B$ |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------|
| 0                                                                         | $70.3 \pm 0.8$                           | $2.97 \pm 0.03$ |
| 1/8                                                                       | $6.8 \pm 0.8$                            | $2.76 \pm 0.03$ |
| 1/4                                                                       | $15.1 \pm 0.8$                           | $1.38 \pm 0.03$ |
| 3/8                                                                       | $24.4 \pm 0.8$                           | $1.75 \pm 0.03$ |
| 1/2                                                                       | $9.3 \pm 0.8$                            | $1.08 \pm 0.03$ |
| 5/8                                                                       | $12.9 \pm 0.8$                           | $1.28 \pm 0.03$ |
| 3/4                                                                       | $-4.2 \pm 0.8$                           |                 |
| 7/8                                                                       | $-5.5 \pm 0.8$                           |                 |
| 1                                                                         | $-8.8 \pm 0.8$                           |                 |



**Рис. 6.** Карты распределения разностной электронной плотности  $\Delta\rho = \rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{расч}}$  по данным РСА в кристаллах комплексов  $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (а, г);  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (б, д) и  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (в, е). Сечение в плоскости квадрупольного цикла М–О–М–О (а, б, в) и сечение координационного полиэдра в перпендикулярной плоскости, содержащей атом металла (г, д, е). Шаг изолиний  $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$ ; изолинии избыточной электронной плотности – сплошные, недостаточной – штриховые.

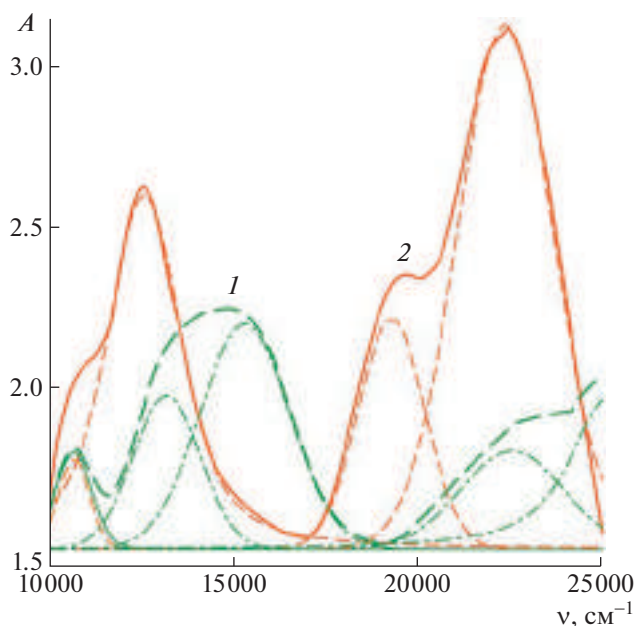


Рис. 7. Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (2).

никель—лиганд [44]. Можно сделать вывод, что в комплексе с координацией тригональной бипирамиды степень ковалентности связи никель—лиганд выше, чем в комплексе с октаэдрической координацией.

ИК-спектры кристаллических продуктов, полученных при  $y = 0, 1/4, 1/2, 3/4$  и 1, показаны на рис. 9. В спектре образцов, представленных моноклинной фазой ( $y = 0$  и  $1/4$ ), ярко прослеживаются различия в конформациях боковых и средней  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвей молекулы НТР. Это проявляется в расщеплении полос поглощения при 475–515, 586–606 ( $\nu \text{ Zn—O}$ ), 968–990 ( $\delta \text{ N—C—P}$ ), 1053–1080, 1110–1126 ( $\nu \text{ P—O}$ )  $\text{см}^{-1}$ , сложном составе колебаний  $\delta \text{ CH}_2$ -группы в области 1410–1443  $\text{см}^{-1}$ . Также в спектрах моноклинных образцов присутствуют полосы поглощения при 736 ( $\delta \text{ O—P—O}$ ), 818, 858, 876 ( $\delta \text{ C—P—O}$ ), 1261 ( $\nu \text{ P=O}$ ), 1312 ( $\delta \text{ Na—OH}_2$ )  $\text{см}^{-1}$ . В спектре образцов триклинной фазы ( $y = 3/4$  и 1) линии колебаний при 490, 590 ( $\nu \text{ Zn—O}$ ), 1050, 1128 ( $\nu \text{ P—O}$ ), 1430 ( $\delta \text{ CH}_2$ ) не расщеплены, что указывает на близкие силовые константы этих связей в тригонально-псевдосимметричных  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвях молекулы лиганда. Однако расщепление полос, соответствующих колебаниям  $\delta \text{ O—P—O}$  при 762 и 777  $\text{см}^{-1}$ ,  $\delta \text{ C—P—O}$  при 841, 854 и 876  $\text{см}^{-1}$ , и сложный характер спектра в области 930–990  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta \text{ N—C—P}$ ) свидетельствуют о неполной симметрии  $\text{CH}_2\text{PO}_3$ -ветвей молекулы НТР, что хорошо согласуется с данными РСА. Полоса, соответствующая колеба-

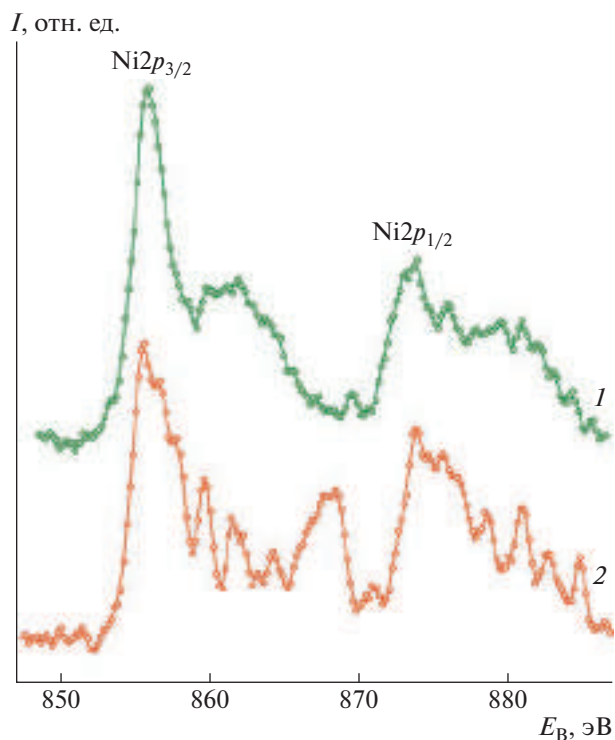


Рис. 8. Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{Ni}2p$  кристаллов  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (2).

ниям двойной связи  $\text{P=O}$ , в триклинном комплексе смещена в низкочастотную область и расщеплена на компоненты 1225 и 1233  $\text{см}^{-1}$ . Это свидетельствует о значительном выравнивании распределения электронной плотности в  $\text{PO}_3$ -группе и повышении степени ковалентности координационной связи  $\text{M—O}$  по сравнению с этой связью в продукте с моноклинной структурой. Поскольку значения электроотрицательности никеля и цинка близки друг к другу [45], изменение степени ковалентности координационной связи происходит только вследствие изменения симметрии координационного полиэдра. Спектр продукта, являющегося смесью моноклинной и триклинной фаз ( $y = 1/2$ ), представляет собой наложение спектров моноклинной и триклинной фаз.

На термограммах всех исследованных комплексов (рис. 10) наблюдается потеря кристаллизационной воды с интенсивным эндотермическим эффектом. Для кристаллических продуктов моноклинной фазы, полученных при  $y = 0$  и  $1/4$ , эндотермический эффект начинается при 58°C, а максимум выражен при 83°C; потеря массы соответствует  $10\text{H}_2\text{O}$ . Для кристаллических продуктов триклинной фазы, полученных при  $y = 3/4$  и 1, начало эндотермического эффекта наблюдается при 43°C, а максимум — при 70°C; потеря массы

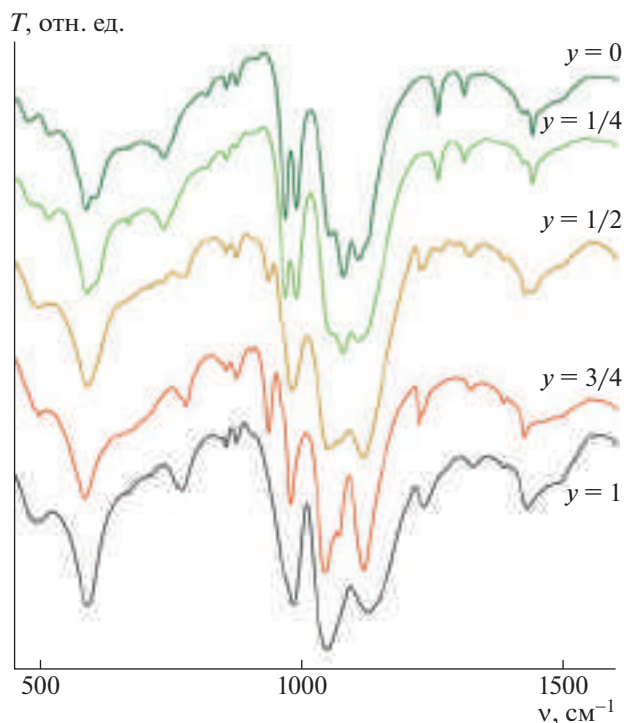


Рис. 9. ИК-спектры пропускания кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе  $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ .

соответствует  $11\text{H}_2\text{O}$ . При разложении кристаллического продукта, полученного при  $y = 1/2$  и являющегося смесью двух фаз, эндотермический эффект, соответствующий потере кристаллизационной воды, значительно расширен и имеет начало при  $43^\circ\text{C}$ , а максимум — при  $80^\circ\text{C}$ . Термическое разложение внутренней координационной сферы комплексов сопровождается экзотермическим эффектом. Разложение комплексов с моноклинной структурой, полученных при  $y = 0$  и  $1/4$ , протекает в одну стадию и начинается при  $405^\circ\text{C}$ . Для комплексов с триклинной структурой ( $y = 3/4$  и  $1$ ) температура начала разложения достигает  $416^\circ\text{C}$ , а максимум теплового эффекта наблюдается при  $432^\circ\text{C}$ . Потеря массы протекает в две стадии. При разложении двухфазного кристаллического продукта, полученного при  $y = 1/2$ , тепловой эффект и потеря массы представляют собой комбинацию описанных выше процессов.

## ВЫВОДЫ

Набором взаимодополняющих методов исследованы состав, структура и закономерности образования кристаллических фаз из водно-органических сред растворов гетерометаллических комплексов НТР, образующих изодиморфный ряд

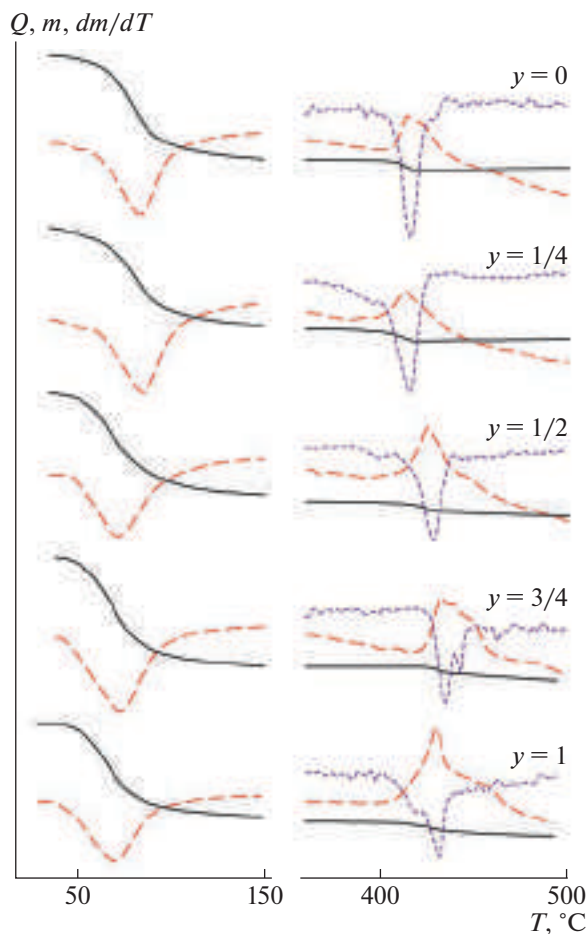


Рис. 10. Термограммы кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе  $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ : температурные зависимости массы образца  $m$  (сплошные линии), теплового эффекта  $Q$  (штриховые линии) и производной  $dm/dT$  (пунктирные линии).

замещения  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-1$ ).

В моноклинной фазе с преобладанием никеля замещение атомов “хозяина” атомами “гостя” практически не происходит.

В триклинной фазе, обогащенной цинком, атомы цинка сравнительно легко замещаются атомами никеля. Эффект Яна–Теллера и влияние экстрастабилизации кристаллическим полем приводят к искажению конфигурации координационного полиэдра — от тригональной бипирамиды до тетрагональной пирамиды.

Кристаллохимические закономерности в ряду замещения  $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , включая изменение ее псевдосимметрии от тригональной до моноклинной, полностью описываются теорией кристаллического поля, которая основывается на оценке стереохимических пред-

почтений иона металла, обусловленных симметрией его внешних орбиталей. Таким образом, в данной системе стереохимические предпочтения иона металла превалируют над стереохимическими свойствами лиганда.

Уменьшение расстояния  $M-O$  в триклинной фазе по сравнению с моноклинной фазой приводит к увеличению расщепления энергетических уровней иона  $Ni^{2+}$  и повышению степени ковалентности связей металл–лиганд, что подтверждается анализом оптических спектров в видимом и ИК-диапазонах и рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Рентгеноструктурные исследования проведены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSWR-2023-0035). Спектроскопические и термогравиметрические исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (проекты № 121030100002-0 и 121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I., Mercer A.D., Thomas J.G.N.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. New York: Springer, 1996. 284 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4>
2. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.  
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>
3. *Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M.* // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
4. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
5. *Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M. et al.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 13711.  
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
6. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>
7. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 46.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476116010239>
8. *Goeckeler W.F., Edwards B., Volkert W.A. et al.* // J. Nucl. Med. 1987. V. 28. № 4. P. 495.
9. *Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.  
<https://doi.org/10.1021/jc0110373>
10. *Cunha-Silva L., Mafrá L., Ananias D. et al.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3527.  
<https://doi.org/10.1021/cm070596q>
11. *Bazaga-García M., Angeli G.K., Papathanasiou K.E. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7414.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00570>
12. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15110080>
13. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. С. 634.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15100072>
14. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020260>
15. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476117050228>
16. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X17090109>
17. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1712009X>
18. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 369.  
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1706010X>
19. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 894.  
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050284>
20. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 415.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476118030104>
21. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 234.  
<https://doi.org/10.31857/S002347612002023X>
22. *Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. № 13. P. 1211.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201901334>
23. *Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 606.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000366>
24. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
25. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 756.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476120050215>
26. *Somov N.V., Chausov F.F., Kazantseva I.S. et al.* // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114964.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114964>
27. *Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al.* // J. Cryst. Growth. 2019. V. 524. P. 125187.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125187>
28. *Чаусов Ф.Ф.* “Структурная химия координационных соединений  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -металлов с нитрилотрис-метилефосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе”. Дис. ... д-ра хим. наук. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2021.
29. *Clark R.C., Reid J.S.* // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>

30. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A*. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 837.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
32. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1272.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
33. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
34. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // *J. Chem. Soc. A*. 1967. P. 212.  
<https://doi.org/10.1039/J19670000212>
35. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 7. P. 1349.  
<https://doi.org/10.1039/dt9840001349>
36. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л.: Химия, 1976. 352 с.
37. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
38. *Waber J.T., Cromer D.T.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 4116.  
<https://doi.org/10.1063/1.1695904>
39. *Tanabe Yu., Sugano S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. № 5. P. 766.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
40. *Sacconi L.* // *Pure Appl. Chem.* 1968. V. 17. № 1. P. 95.  
<https://doi.org/10.1351/pac196817010095>
41. *Gupta R.P., Sen S.K.* // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. № 1. P. 71.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.71>
42. *Gupta R.P., Sen S.K.* // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. № 1. P. 15.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.15>
43. *Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M. et al.* // *Surf. Interface Anal.* 2009. V. 41. P. 324.  
<https://doi.org/10.1002/sia.3026>
44. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2434.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp22419d>
45. *Tantardini C., Oganov A.R.* // *Nature Commun.* 2021. V. 12. P. 2087.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>