

УДК 541.49:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
КАТЕНА-{ТРИС(1,3-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТА) ЕВРОПИЯ(III)}****Н.Н. Головнёв<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>2,3</sup>, С.Н. Верещагин<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>3</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия<sup>4</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Статья поступила 10 февраля 2015 г.

Синтезирован комплекс  $[\text{Eu}(\text{DETBA})_3]_n$  (**I**), HDETBA — 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ), и методом РСА определена его структура. Кристаллы **I** триклин-ные:  $a = 11,0205(2)$ ,  $b = 11,8811(3)$ ,  $c = 12,7312(2)$  Å,  $\alpha = 100,933(1)$ ,  $\beta = 109,704(1)$ ,  $\gamma = 101,161(1)^\circ$ ,  $V = 1479,88(5)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P-1$ ,  $Z = 2$ . Каждый из трех независимых ионов DETBA<sup>-</sup> является мостиковым  $\mu_2\text{-O, O}'$ -координированным лигандом. Координационный полиэдр Eu(III) представляет искаженный октаэдр. Мостиковые DETBA<sup>-</sup> объединяют октаэдры в бесконечный двумерный слой. В структуре есть внутримолекулярные водородные связи, но отсутствуют межмолекулярные водородные связи и  $\pi$ — $\pi$  взаимодействие. Результаты ИК спектроскопии и фотолюминесценции согласуются с данными РСА. Основным продуктом термического разложения **I** при 900 °С является оксисульфат  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .

DOI: 10.15372/JSC20160120

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, комплекс, европий(III), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота, термический анализ, ИК спектроскопия, фотолюминесценция.

Металлорганические гибридные материалы на основе лантаноидов обладают высокой монокроматичностью люминесцентного излучения, что находит применение в клинической диагностике и биотехнологии [ 1, 2 ] и ряде высокотехнологичных устройств [ 3—5 ]. Так, оксид европия широко используется в трубках цветных телевизоров как активатор люминесценции красного фосфора ( $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ ), а в последние годы в качестве красного фосфора выступают оксид  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или оксисульфид  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  допированные Eu. Соединения европия также применяются в мониторах компьютеров, в рентгеновских экранах, ртутных лампах, нейтронных сцинтилляторах, детекторах заряженных частиц [ 4, 5 ].

Ранее нами [ 6 ] синтезирован комплекс Eu(III) с 2-тиобарбитуровой кислотой ( $\text{H}_2\text{TBA}$ ) и установлена его структура. В данной работе с целью изучения влияния заместителей в  $\text{H}_2\text{TBA}$  на молекулярное и супрамолекулярное строение комплексов Eu(III) изучены структура и некоторые свойства нового комплекса Eu(III) с N,N'-замещенным производным  $\text{H}_2\text{TBA}$  — 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , HDETBA). В настоящее время отсутствуют данные о структуре комплексов металлов с HDETBA [ 7 ], помимо (Li, Na, K)DETBA [ 8 ]. Некоторые тиобарбитуровые кислоты используются в медицине под торговыми названиями

тиопентал натрия, тиобарбитал и тиобутабарбитал [ 9—11 ]. Тиобарбитуровые кислоты являются  $\beta$ -дикетонами, комплексы которых с Eu(III) обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции и высокой термической стабильностью, что делает их перспективными материалами, например при производстве светоизлучающих диодов [ 2, 12 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровую кислоту (Sigma-Aldrich, CAS No. 110871-86-8, основного вещества  $\geq 98$  %),  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ), NaOH (ХЧ), KBr (ХЧ).

Синтез  $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$  (**I**). 0,15 г (0,33 ммоль)  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 10 мл воды, добавляли 0,20 г (1,0 ммоль) твердой HDETBA и 1М раствором NaOH доводили pH смеси до 4,5—5,0. После интенсивного перемешивания и измельчения комков HDETBA смесь оставляли на сутки, затем образовавшийся желтый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Монокристаллы выделялись при медленном испарении фильтрата при комнатной температуре. Результаты элементного анализа для **I** (найденно/вычислено, мас.%): C 39,1/38,45, H 4,62/4,44, N 11,0/11,21, S 12,57/12,83. Выход продукта 95 мас.%.

**РСА.** Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла размерами  $0,2 \times 0,2 \times 0,2$  мм измерены при 296 К с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS),  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$ . Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 7161 отражениям. Ячейка соответствовала триклинной сингонии. Пространственная группа *P*-1 была определена из анализа статистики интенсивностей всех отражений. Учет поглощения рентгеновских лучей кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После этого интенсивности эквивалентных рефлексов были усреднены и в дальнейшем использовались только независимые рефлексы.

Поиск модели проводился с помощью комплекса программ SHELX-2014 [ 13 ] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. В независимой части ячейки находились ион  $\text{Eu}^{3+}$  в общей позиции  $2i$ , три иона  $\text{DETBA}^-$  в общей позиции  $2i$ . Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью SHELX-2014. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточнялись в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода иона  $\text{DETBA}^-$  были идеализированы. Анализ структуры на наличие дополнительных пропущенных элементов симметрии и возможных пустот при помощи программы PLATON [ 14 ] не выявил таковых.

Порошковая рентгенограмма продукта разложения кристаллов **I** снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Почти все рефлексы были проиндексированы моноклинной ячейкой (*C2/c*) с параметрами, близкими к  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  [ 15 ]. Таким образом, ее структура была использована в качестве стартовой модели уточнения Ритвельда. Уточнение реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [ 16 ], шло стабильно и дало низкие факторы недостоверности:  $R_{wp} = 4,72$  %,  $R_p = 3,74$  %,  $\chi^2 = 1,11$ ,  $R_B = 1,08$  % (рис. 1).

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA Jupiter 449С, который был сопряжен с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403С. Эксперименты проводились в потоке смеси 20 %  $\text{O}_2$ —Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками, масса навески 4 мг. Температурная программа включала сегмент стабилизации температуры при 40 °С 30 мин, за которым следовал нагрев до 900 °С со скоростью 10 град./мин. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 28 ( $\text{N}_2$ , CO), 30( $\text{NO}$ ), 32 ( $\text{O}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2$ ), 60 (COS) и 64( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) воздушно-сухих образцов **I** сняты на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО, Россия) при 77 К. ИК спектры веществ в KBr регистрировали в диапазоне 400—4000  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре FTIR Nicolet 6700.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в табл. 1.

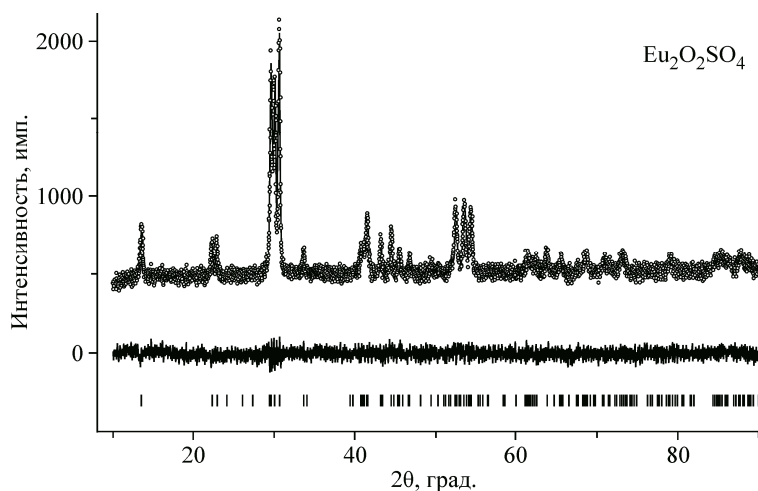


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда продукта разложения кристалла **I**

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики **I** и параметры эксперимента

Кристаллографические данные	
Брутто формула	$C_{24}H_{33}EuN_6O_6S_3$
$M_r$	749,70
Пространственная группа; $Z$	$P-1$ ; 2
$a, b, c, \text{Å}$	11,0205(2), 11,8811(3), 12,7312(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	100,933(1), 109,704(1), 101,161(1)
$V, \text{Å}^3$	1479,88(5)
$D_x, \text{г/см}^3$	1,682
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2,379
Параметры сбора данных	
Число измер. / независ. рефлексов $N_1$	18798 / 7161
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ , $N_2$	6275
Учет поглощения	Мультисканирование
$R_{\text{int}}$	0,0279
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	56,61
$h, k, l$	$-14 \rightarrow 11, -15 \rightarrow 15, -13 \rightarrow 16$
Результаты уточнения	
$R / wR(F^2)$ (по $N_1$ рефлексам)	0,0353 / 0,0673
$R / wR(F^2)$ (по $N_2$ рефлексам)	0,0269 / 0,0633
$S$	0,999
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0325P)^2 + 1,2197P]$ , где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	<0,028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	0,777 / -0,799

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [17]. Структура **I** депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер 1047007. Данные могут быть получены через сайт [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

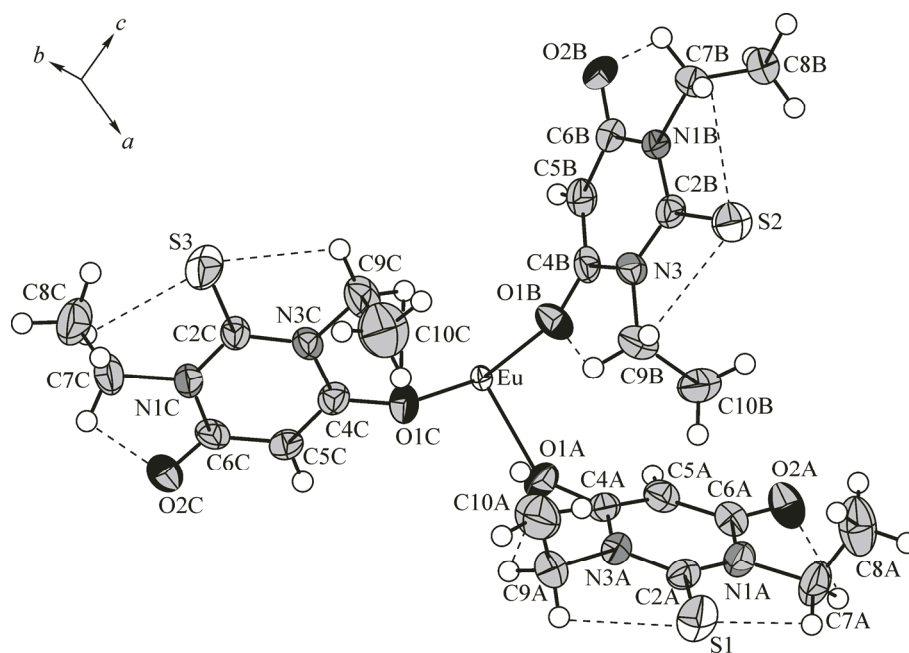


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.  
Внутримолекулярные водородные связи показаны штриховыми линиями

Независимая часть ячейки комплекса I содержит катион  $\text{Eu}^{3+}$  и три аниона  $\text{DETVA}^-$  (рис. 2), два из которых имеют *цис*-, а один *транс*-конформацию. Эти обозначения разных конформаций использованы ранее в работе [8]. Все ионы  $\text{DETVA}^-$  координируются к  $\text{Eu}^{3+}$  через атомы кислорода, в итоге  $\text{Eu}^{3+}$  окружен шестью атомами кислорода (диапазон длин связей 2,207(2)—2,249(3) Å) с образованием октаэдра. Октаэдры не соприкасаются между собой непосредственно, однако они объединяются в бесконечный двумерный слой в плоскости *ac*  $\mu_2\text{-O}_3\text{O}'$  мостиковыми ионами  $\text{DETVA}^-$  (рис. 3).

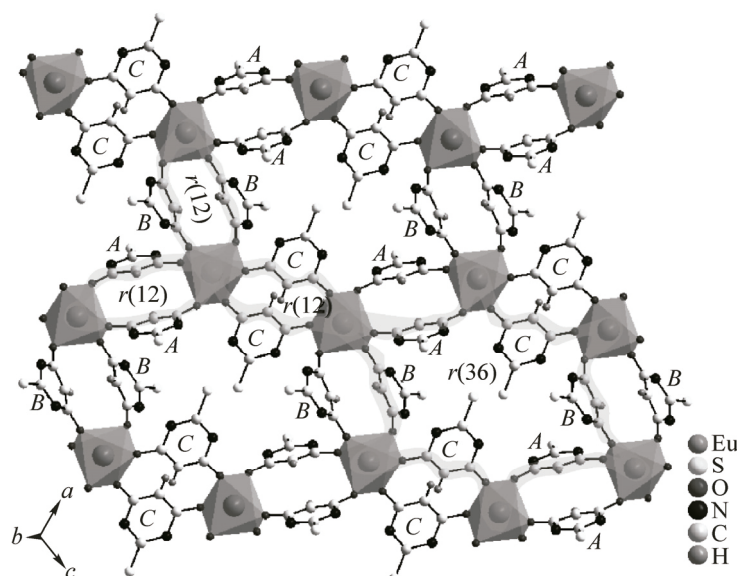


Рис. 3. Строение слоя в плоскости *ac*, образованного октаэдрами  $\text{EuO}_6$  за счет мостиковых  $\text{DETVA}^-$ .

Для упрощения рисунка убраны группы  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  у ионов  $\text{DETVA}^-$ . Выделены циклические структуры, они обозначены буквой *r*, а в скобках приведена их размерность.

Буквами *A*, *B*, *C* обозначены три независимых иона  $\text{DETVA}^-$

Т а б л и ц а 2

## Водородные связи D—H...A (Å, град.) в структуре I

D—H...A	D—H	H...A	D...A	∠D—H...A
C7A—H71A...O2A	0,97	2,376(3)	2,643(5)	96,4(3)
C7A—H72A...S1	0,97	2,540(1)	3,006(4)	109,5(3)
C9A—H91A...S1	0,97	2,5980(12)	2,982(5)	103,8(3)
C9A—H92A...O1A	0,97	2,381(3)	2,704(6)	98,7(2)
C7B—H72B...O2B	0,97	2,362(3)	2,690(6)	98,9(3)
C7B—H71B...S2	0,97	2,5700(14)	2,985(5)	105,9(3)
C9B—H92B...S2	0,97	2,5926(13)	2,987(5)	104,5(2)
C9B—H91B...O1B	0,97	2,318(3)	2,654(5)	99,3(2)
C7C—H72C...O2C	0,97	2,330(3)	2,679(6)	100,3(3)
C7C—H71C...S3	0,97	2,5843(15)	2,986(5)	105,0(2)
C9C—H91C...S3	0,97	2,5535(11)	2,991(4)	107,4(2)
C9C—H92C...O1C	0,97	2,354(3)	2,685(5)	99,2(3)

Межмолекулярные водородные связи в структуре не обнаружены. Также отсутствуют  $\pi$ — $\pi$  взаимодействия, так как минимальное расстояние между центрами колец DETBA<sup>-</sup> равно 5,635(2) Å. Однако существуют слабые внутримолекулярные водородные связи [18, с. 52] (табл. 2), как и в соединениях HDETBA [17, 18] и (Li, Na, K)DETBA [8].

Сравнение структур I и HDETBA с (Li, Na, K)DETBA показало, что в (Li, Na, K)DETBA длина связи C2—S заметно больше (1,684—1,694 Å), чем в соединениях I и HDETBA (1,661—1,664 Å) (табл. 3). Это может быть объяснено тем, что в (Li, Na, K)DETBA лиганд координирован к иону металла через атом S, а в других соединениях такого взаимодействия нет. В свою

Т а б л и ц а 3

## Основные геометрические характеристики: длины связей (Å), валентные и торсионные углы (град.) в MDETBA (M = H, Li, Na, K) и I

Параметр	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Eu <sup>3+</sup>			K <sup>+</sup>
				A	B	C	
S—C2	1,661	1,684(3)	1,685(3)	1,661(4)	1,664(4)	1,659(4)	1,693(2)
O1—C4	1,264	1,248(3)	1,240(3)	1,278(5)	1,269(5)	1,281(4)	1,254(3)
O2—C6	1,312	1,270(3)	1,258(4)	1,273(3)	1,269(5)	1,273(5)	1,249(2)
N1—C2	1,377	1,373(3)	1,367(4)	1,379(3)	1,376(5)	1,385(5)	1,367(3)
N1—C6	1,375	1,404(3)	1,416(4)	1,387(5)	1,392(5)	1,383(5)	1,425(3)
N3—C2	1,389	1,369(3)	1,354(3)	1,376(5)	1,380(5)	1,380(4)	1,366(3)
N3—C4	1,383	1,416(4)	1,421(4)	1,391(5)	1,388(5)	1,385(5)	1,430(3)
C4—C5	1,399	1,385(4)	1,369(4)	1,367(4)	1,384(5)	1,370(6)	1,380(3)
C5—C6	1,365	1,377(4)	1,381(3)	1,374(5)	1,383(6)	1,377(4)	1,390(3)
S—C2—N1	122,6	121,4(2)	120,7(2)	122,2(3)	122,1(3)	121,7(3)	122,2(1)
S—C2—N3	122,0	121,6(2)	122,1(2)	121,7(3)	121,6(3)	122,0(3)	120,4(1)
N1—C2—N3	115,4	116,9(2)	117,3(2)	116,1(3)	116,2(3)	116,3(3)	117,4(2)
C4—C5—C6	119,4	122,9(2)	123,1(2)	121,7(4)	121,2(3)	121,8(3)	123,3(2)
C2—N1—C7—C8	-87,0	-84,9(3)	-88,8(3)	-96,1(5)	-90,5(4)	88,5(4)	89,5(2)
C2—N3—C9—C10	88,2	84,8(3)	88,2(4)	89,4(4)	89,3(4)	90,4(5)	88,0(2)
Конформация	<i>цис</i>	<i>цис</i>	<i>цис</i>	<i>цис</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>транс</i>
Список литературы	[19, 20]	[8]	[8]	[Наст. работа]	[Наст. работа]	[Наст. работа]	[8]

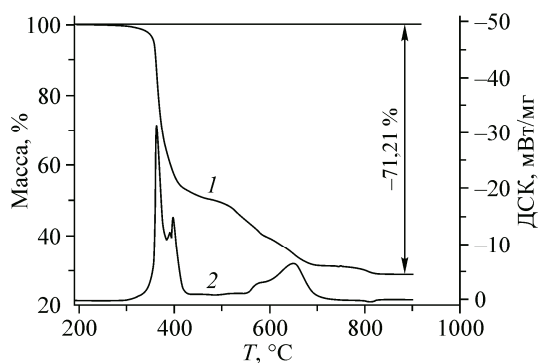


Рис. 4. ТГ (1) и ДСК (2) кривые для процесса окислительного разложения I

очередь, длины связей С4—О1 и С6—О2 в I (1,269—1,281 Å) превышают таковые в (Li, Na, K)DETBA (1,248—1,270 Å), что можно отнести за счет большего формального заряда иона  $\text{Eu}^{3+}$  и, как следствие, большего поляризующего воздействия его на связи С—О по сравнению с однозарядными ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Следует отметить, что длины связей С4—О1 и С6—О2 в HDETBA с тиомонокарбониль-

ной структурой существенно отличаются друг от друга [19, 20], но при образовании соединений (Li, Na, K)DETBA и I происходит замещение протона в HDETBA на ион металла и  $\mu_2$ -O,O'-координация DETBA<sup>-</sup>, которые приводят к выравниванию электронной плотности в молекулярном фрагменте O1—C4—C5(H)—C6—O2. Ранее это наблюдали для 2-тиобарбитуратных комплексов металлов [21].

По данным термического анализа в окислительной атмосфере комплекс I устойчив до 250—280 °С. При более высоких температурах на кривых ТГ и ДСК термического разложения можно выделить три температурные области превращения (рис. 4), отличающиеся по знаку теплового эффекта и составу продуктов.

На первом этапе, который начинался около 280 °С и протекал со значительным выделением тепла, снижение массы сопровождалось появлением в масс-спектре ионов с  $m/z$  18, 30, 44, 60 и 64 (рис. 5). Наиболее вероятно, что в этом температурном интервале происходит окислительное разложение органического компонента соли с образованием газообразных продуктов окисления ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SO}_2$ ) и карбонизация непрореагировавшей части; потеря массы на этом участке составляет около 51 %.

На втором также экзотермическом этапе при 450—750 °С происходит дополнительное окисление карбонизированного остатка, который содержит значительные количества серы и азота, но практически не содержит водорода (см. рис. 5, А и В). Снижение массы на последнем эндотермическом этапе превращения сопровождается увеличением интенсивности иона  $m/z = 64$  (см. рис. 4, 5, В). Выделение на нем  $\text{SO}_2$  при 750—900 °С, скорее всего, соответствует разложению сульфата Eu(III) (уравнение 1), протекающему около 800 °С [22]. Общая потеря массы ( $\Delta m$ ) при нагревании I до 900 °С составляет 71,21 %, что хорошо соответствует теоретическому значению для процесса (2)

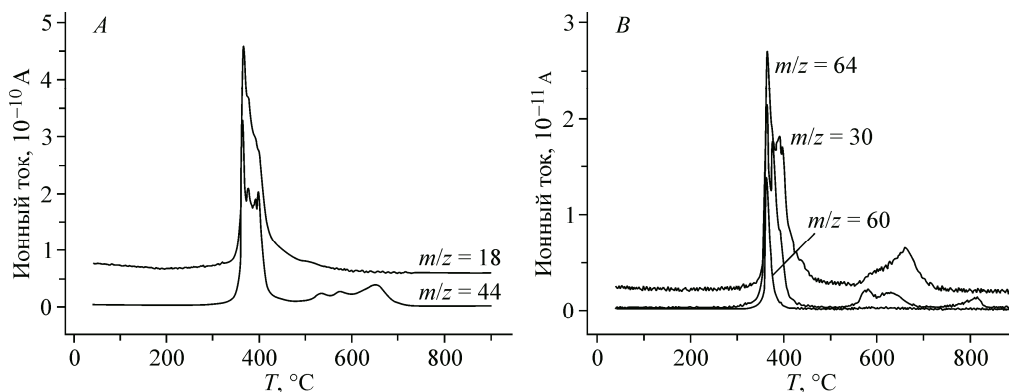
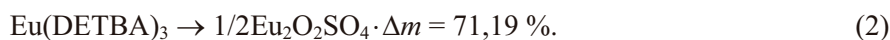


Рис. 5. Масс-спектральные интенсивности ионов с  $m/z$  18, 30, 44, 60 и 64 для процесса окислительного разложения I

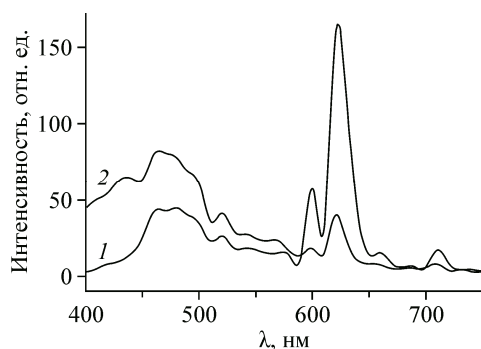


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции  $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$  (1) и  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (2)

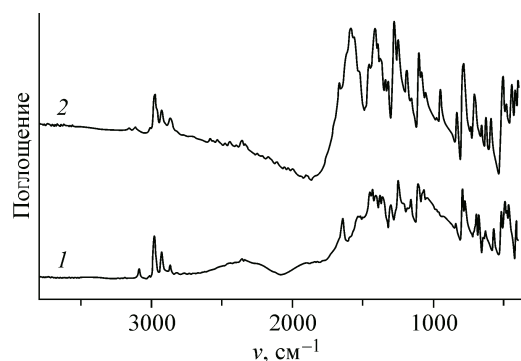


Рис. 7. Обзорные ИК спектры HDETBA (1) и I (2)

Оксисульфаты  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  обладают большой емкостью по атомам кислорода [22] и перспективны в качестве устойчивых к отравлению серой катализаторов реакции получения водорода из CO и  $\text{H}_2\text{O}$  [23]. Термическое разложение I представляет новый способ получения  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 6 приведены спектры ФЛ при 77 К воздушно-сухих I и продукта его термического разложения  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , полученные возбуждением при 273 нм (наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения). При комнатной температуре люминесценции образцов не наблюдается. Спектры ФЛ обусловлены  $f-f$ -люминесценцией Eu(III). Наблюдается полное совпадение наблюдаемых полос для I и  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  в диапазоне 500—750 нм. Интенсивная линия при 620 нм относится к электродипольному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  [3, 24]. Малоинтенсивные полосы при 710 и 600 нм отнесены к переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  соответственно. Отсутствие полосы электродипольного перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  при 577—581 нм согласуется с установленной РСА высокой симметрией  $O_h$  комплекса Eu(III). Интенсивность полосы перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  гораздо выше, чем  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , т.е. ион  $\text{Eu}^{3+}$  не находится в центре инверсии. Следует отметить, что люминесцентное излучение, соответствующее упомянутым выше переходам, применимо в светотехнике, в качественном и количественном анализе, при получении люминесцентных изображений [3, 5].

В ИК спектре кристаллической HDETBA (рис. 7) интенсивная полоса при  $1646 \text{ cm}^{-1}$  ранее отнесена к колебанию  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [17]. Наряду с ней, в ИК спектре I в области колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  появились три интенсивные полосы при  $1667$ ,  $1587$  и  $1563 \text{ cm}^{-1}$ , которые указывают на координацию лиганда через атом кислорода. Сильную полосу в ИК спектре HDETBA и I при  $1160 \text{ cm}^{-1}$ , как и в случае 2-тиобарбитуровой кислоты [25], можно отнести к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . Неизменность положения и интенсивности этой полосы согласуется с отсутствием координации  $\text{DETBA}^-$  через атомы S. Таким образом, результаты ИК спектроскопии косвенно подтверждают рентгеноструктурные данные.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение НИР Сибирскому федеральному университету в 2015 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heffen M.C., Matosziuk L.M., Meade T.J. // Chem. Rev. – 2014. – **114**, N 8. – P. 4496 – 4539.
2. Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F. // Chem. Rev. – 2013. – **113**, N 1. – P. 192 – 270.
3. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. – UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006.
4. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A., Ananias D. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 926 – 940.
5. Binnemans K. // Chem. Rev. – 2009. – **109**, N 9. – P. 4283 – 4374.
6. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Координац. химия. – 2014. – **40**, № 9. – С. 564 – 568.
7. Cambridge Structural Database. Version 5.35. – University of Cambridge, UK, November, 2013.
8. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. – 2015. – **85**. – P. 493 – 498.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей. – М.: РИА Новая волна, 2008.
10. Справочник биохимика: Пер. с англ. / Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991.

11. *Bamanie F.H., Shehata A.S., Moustafa M.A., Mashaly M.M.* // J. Amer. Sci. – 2012. – **8**, N 1. – P. 481 – 485.
12. *Tian H., Tang R., Zhao M.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2013. – **2**, N 3. – P. 33 – 38.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta. Cryst. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
14. PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
16. *Hartenbach I., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – **628**. – P. 2171.
17. *Brandenburg K., Berndt M.* // DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
18. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
19. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Cryst. – 1976. – **B32**, N 2. – P. 481 – 482.
20. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Cryst. – 1977. – **B33**, N 12. – P. 3847 – 3849.
21. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.
22. *Machida M., Kawamura K., Ito K., Ikeue K.* // Chem. Mater. – 2005. – **17**, N 6. – P. 1487 – 1492.
23. *Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Appl. Catal. – 2011. – **B106**. – P. 255 – 263.
24. *Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Карасев В.Е.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1200 – 1205.
25. *Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. – 2007. – **C111**, N 8. – P. 3369 – 3383.