

УДК 547.442:546.831:541.66

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМИ β -ДИКЕТОНАТАМИ: СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**А.Е. Тургамбаева, В.В. Крисюк, И.А. Байдина, И.В. Корольков, И.Ю. Ильин, С. Уркасым кызы, И.К. Игуменов***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: tae@niic.nsc.ru

Статья поступила 4 мая 2017 г.

Описана структура и термические свойства нового комплекса циркония(IV) с метокси-замещенным β -дикетонатным лигандом — тетраакис-(2-метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионат)циркония. Комплекс сублимируется без разложения при пониженном давлении (10^{-2} Торр) при 200 °С. Кристаллическая структура комплекса молекулярная, построена из двух структурных изомеров $Zr(zis)_4$ в соотношении 1:1. Кристаллографические данные: $C_{88}H_{152}F_{24}O_{24}Zr_2$, $P-1$, $a = 12,1350(7)$, $b = 19,7733(10)$, $c = 21,0526(12)$ Å, $\alpha = 83,338(2)^\circ$, $\beta = 89,571(2)^\circ$, $\gamma = 73,515(2)^\circ$, $V = 4809,5(5)$ Å³, $Z = 2$, $d = 1,227$ г/см³. Координационное окружение атома циркония образовано восемью атомами кислорода четырех β -дикетонатных лигандов, координационный полимер — квадратная антипризма. Расстояния Zr—O лежат в интервале 2,127—2,202 Å. Термические свойства комплекса исследованы методом ТГ—ДТА. Для нового комплекса и еще двух подобных комплексов циркония с β -дикетонатными лигандами, содержащими объемные концевые заместители, сравнивается влияние кристаллической структуры (упаковки молекул) на летучесть и термические свойства. Обсуждены результаты масс-спектрометрического исследования термического поведения комплексов при программируемом нагреве паров в условиях, аналогичных условиям в CVD реакторе с горячими стенками при пониженном давлении, в том числе при разложении в присутствии кислорода.

DOI: 10.26902/JSC20170808

Ключевые слова: цирконий, дикетонаты, кристаллическая структура, летучий металлоорганический комплекс, термические свойства, термолиз, МОСVD прекурсор.**ВВЕДЕНИЕ**

Комплексы циркония с кислородсодержащими лигандами в значительной степени востребованы благодаря возможности их использования в качестве исходных соединений для получения материалов на основе диоксида циркония, имеющих разнообразное технологическое применение, например в качестве защитных покрытий, высокотемпературных термобарьерных слоев, для тонкопленочных устройств в микроэлектронике, оптических покрытий, газовых сенсоров и кислородпроводящих мембран для топливных ячеек и т.д. [1—4]. Метод химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) является одним из востребованных для получения пленок и покрытий. Критерием использования соединения в качестве исходного соединения (прекурсора) в CVD, по сути представляющим собой термолиз на поверхности, являются его термические свойства. β -Дикетонаты циркония, летучие и достаточно устойчивые

на открытом воздухе соединения, перспективны для получения пленок диоксида циркония методом CVD. Синтез и свойства ряда таких комплексов и структура фторсодержащих комплексов описаны в работах [5, 6] соответственно, данные по термическим свойствам летучих комплексов циркония, включая давление пара β -дикетонатов, приведены в недавнем обзоре [7]. В настоящее время наиболее востребованным в качестве прекурсора является дипивалоилметанат циркония(IV) $Zr(thd)_4$ ($thd = 2,2,6,6$ -тетраметил-гептан-3,5-дионато), обладающий объемными *трет*-бутильными концевыми заместителями. Это соединение достаточно хорошо охарактеризовано, имеются данные о его кристаллической структуре и о некоторых термических свойствах [7, 8]. Из других комплексов циркония с объемными лигандами в качестве CVD прекурсора исследован $Zr(tod)_4$ ($tod = 2,7,7$ -триметил-3,5-октандионато) [9], однако данные о его кристаллической структуре отсутствуют.

В этой работе мы представляем новый метоксизамещенный β -дикетонатный комплекс циркония $Zr(zis)_4$ ($zis = 2$ -метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионато), имеющий объемные концевые заместители в лиганде, и сравниваем его кристаллическую структуру и термические свойства в конденсированной и газовой фазах с комплексами $Zr(thd)_4$ и $Zr(zif)_4$ ($zif = 1,1,1$ -трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионато), где один из концевых заместителей в лиганде заменен на отличающийся по природе (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$Zr(zis)_4$ получали, исходя из $ZrCl_4$ и свободного дикетона в водно-спиртовой среде. К навеске 0,524 г $ZrCl_4$ (2,25 ммоль) в 9 мл этанола добавляли 2,016 г (10,08 ммоль) дикетона $Hzis$ и 0,300 г (7,50 ммоль) $NaOH$ в 5 мл этанола, при этом появлялся белый осадок. После 30 мин перемешивания pH реакционной смеси довели до 6, добавляя по каплям насыщенный раствор $NaOH$ в этаноле. После перемешивания в течение 3 ч осадок отфильтровывали, высушивали в токе воздуха. Выход: 1,125 г (56 %). Продукт очищали сублимацией $T = 200$ °C, 10^{-2} Торр. Микроанализ для $ZrC_{44}H_{76}O_{12}$, мас. %: рассчитано C 59,5, H 8,6; найдено: C 59,6, H 8,7; 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, 25 °C): δ 6,05 (1H, s, γ -CH), 3,24 (3H, s, $-OCH_3$), 1,29 (6H, s, $-C(CH_3)_2$), 1,12 (9H, $-C(CH_3)_3$).

Синтез комплексов $Zr(thd)_4$ проводили по незначительно модифицированной методике, описанной в [5]; микроанализ для $ZrC_{44}H_{76}O_8$, мас. %: рассчитано C 64,1, H 9,4; найдено: C 64,1, H 9,3. Синтез и идентификация $Zr(zif)_4$ описаны в [10]. Полученные соединения очищали сублимацией при пониженном давлении (10^{-2} Торр) при $T = 180$ и 130 °C для $Zr(thd)_4$ и $Zr(zif)_4$ соответственно.

Элементный анализ выполнен в ИНХ СО РАН с использованием CHNS анализатора Vario MICRO cube. Спектры 1H ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker Avance 500 plus для растворов в $CDCl_3$ при 25 °C. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris. Масса навески составляла 8—10 мг. Эксперименты проводили в атмосфере гелия (30 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , скорость нагрева 10 град./мин).

Масс-спектрометрическую идентификацию и исследование термораспада проводили с использованием времяпролетного масс-спектрометра со специальной системой ввода, позволяющей исследовать газообразные образцы в условиях молекулярного истечения в ионный источник [11]. Вещество (несколько мг) загружали в испаритель в стеклянной ампуле, вакуумировали, затем нагревали (температура испарителя 210, 180 и 135 °C для $Zr(zis)_4$, $Zr(thd)_4$ и $Zr(zif)_4$). Газообразное вещество поступало в реактор, где происходил программируемый нагрев, при необходимости на входе в реактор его смешивали с газом-реагентом. Нагрев реактора производили со скоростью 5 град./мин. Условия в реакторе такие, что вероятность взаимодействия молекул в газовой фазе пренебрежимо мала, т.е. термораспад происходил на стенках реактора. Из реактора реакционная смесь через эффузионное отверстие поступала в масс-спектрометр. Масс-спектр регистрировали каждые 2 мин, что соответствует изменению температуры на 10 град.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для Zr(zis)₄

Стехиометрическая формула	C88 H152 O24 Zr2
Молекулярный вес	1776,54
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	12,1350(7), 19,7733(10), 21,0526(12)
α , β , γ , град.	83,338(2), 89,571(2), 73,515(2)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см ³	1,227
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,284
<i>F</i> (000)	1904
Размер кристалла, мм	0,30×0,20×0,12
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,31—30,56
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-17 \leq h \leq 16$, $-28 \leq k \leq 25$, $-30 \leq l \leq 27$
Число измер. / независ. рефлексов	40810 / 23695 [<i>R</i> (int) = 0,0528]
Макс. и мин. пропускание	0,9667 и 0,9197
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	23695 / 0 / 1076
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	0,893
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0673, <i>wR</i> 2 = 0,1620
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,1311, <i>wR</i> 2 = 0,1757
Коэффициент экстинкции	0,0012(3)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,836 и -0,593

Кристаллы для рентгеноструктурного исследования выращивали из раствора хлороформ—гептан (1:1). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, диапазон 5—50° 2 θ , шаг 0,03° 2 θ , накопление 1 с). Продукты истирали всухую в присутствии вазелинового масла и наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Параметры элементарной ячейки и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллической структуры измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода заданы в геометрически рассчитанных позициях в модели наездника. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [12]. Кристаллографические характеристики исследованного соединения и параметры эксперимента приведены в табл. 1, CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 1529372, откуда может быть свободно получен по запросу на сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серия из трех комплексов, представленных на рис. 1, позволила проследить влияние введения в лиганд фторированного концевой заместителя и концевой заместителя, имеющего дополнительный донорный атом, на структуру и термические свойства.

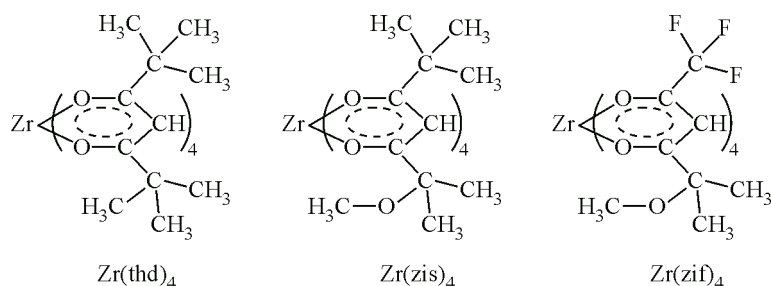


Рис. 1. Структурные формулы β -дикетонатов циркония с объемными концевыми заместителями

Исследование кристаллической структуры Zr(zis)_4 . Кристаллы в виде прозрачных бесцветных пластинок относятся к триклинной сингонии, $d_{\text{выч}} = 1,227 \text{ г/см}^3$. Сравнение экспериментальной и теоретической дифрактограммы, рассчитанной по монокристалльным данным, свидетельствует об однофазности полученного продукта.

Структура соединения относится к молекулярному типу, построена из изолированных мономерных комплексов Zr(zis)_4 . В структуре две кристаллографически независимые молекулы, их строение с нумерацией атомов приведено на рис. 2, а. Оба комплекса не имеют элементов симметрии и отличаются расположением и ориентацией метоксигрупп. В спектрах ^1H ЯМР в растворе наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует о такой динамике атомов в молекуле, при которой некоторые или все атомы обмениваются эквивалентными по симметрии позициями. Сублимацией эти два изомера разделить не удалось. Центральный атом циркония окружен восемью атомами кислорода, принадлежащими четырем β -дикетонатным лигандам. Координационный полиэдр Zr можно описать как квадратную архимедову антипризму. В обоих структурных изомерах атомы кислорода хелатных циклов образуют основания антипризмы и расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ оснований и ребер отличаются незначительно. Длины связей Zr—O меняются в интервале 2,164—2,213 Å, максимальная разница в длинах связей составляет 0,049 Å, среднее значение равно 2,186 Å. Значения хелатных валентных углов O—Zr—O лежат в интервале 73,8—74,8°. Основные межатомные расстояния и валентные углы комплекса приведены в табл. 2.

Четыре β -дикетонатных лиганда образуют четыре хелатных шестичленных металлоцикла, углы перегиба по линии $\text{O}\dots\text{O}$ в них меняются от 8,7 до 16,2°. Средние значения длин связей O—C и C—C_{Me} со стороны разных заместителей в них составляют 1,274 и 1,54 Å, небольшая разница (0,01) наблюдается для средних значений связей C—C_{γ} : 1,384 со стороны метоксигруппы и 1,394 Å со стороны *трет*-бутильной. В концевых группах $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ среднее значение расстояний C—C равно 1,49 Å, в метоксигруппах средние значения связей C—O и углов C—O—C равны 1,41 Å и 115,2° соответственно.

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния (Å) и углы (град.) для Zr(zis)_4

Zr(1)—O(1)	2,164(3)	Zr(2)—O(16)	2,168(3)	O(1)—Zr(1)—O(2)	73,98(10)
Zr(1)—O(7)	2,166(2)	Zr(2)—O(13)	2,169(2)	O(4)—Zr(1)—O(3)	74,63(9)
Zr(1)—O(6)	2,171(3)	Zr(2)—O(9)	2,177(3)	O(6)—Zr(1)—O(5)	74,64(9)
Zr(1)—O(4)	2,183(2)	Zr(2)—O(11)	2,179(2)	O(7)—Zr(1)—O(8)	72,84(10)
Zr(1)—O(2)	2,199(3)	Zr(2)—O(15)	2,190(2)	O(9)—Zr(2)—O(10)	73,81(11)
Zr(1)—O(3)	2,203(2)	Zr(2)—O(10)	2,196(3)	O(11)—Zr(2)—O(12)	74,77(9)
Zr(1)—O(5)	2,205(2)	Zr(2)—O(12)	2,201(3)	O(13)—Zr(2)—O(14)	74,30(9)
Zr(1)—O(8)	2,213(2)	Zr(2)—O(14)	2,205(2)	O(16)—Zr(2)—O(15)	74,51(9)

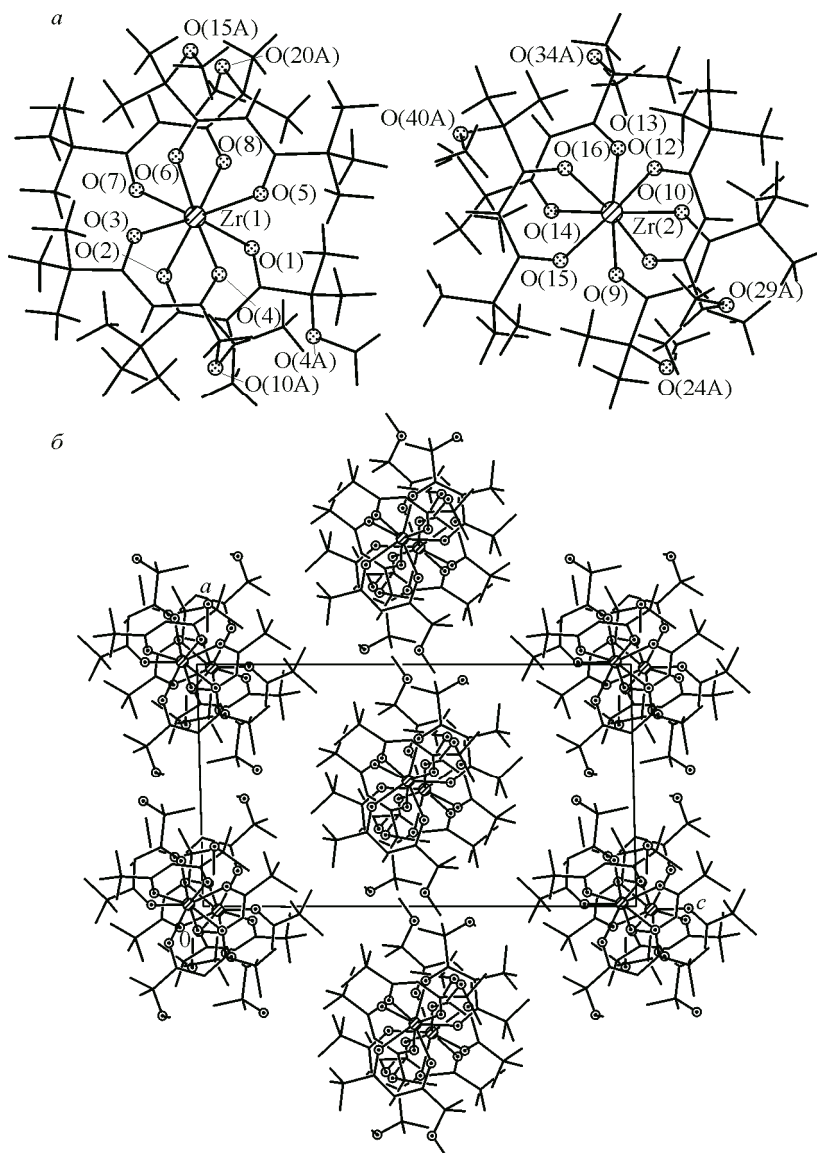


Рис. 2. Строение молекул $Zr(zis)_4$ (а), упаковка молекул в кристалле (б)

На рис. 2, б показана проекция кристаллической структуры $Zr(zis)_4$ вдоль направления Y , для которой наблюдается упаковка комплексов b^3 . Атомы кислорода метоксигрупп не образуют каких-либо специфических взаимодействий с атомами соседних молекул. В кристалле мономерные структурные единицы связаны только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межмолекулярные контакты $H...H$ имеют минимальные оценки $\sim 2,3 \text{ \AA}$. Десять расстояний между центрами комплексов $Zr...Zr$ лежат в интервале $9,896\text{--}13,100 \text{ \AA}$.

Сравнение кристаллической структуры комплексов циркония со стерически затрудненными лигандами. В литературе есть данные по рентгеноструктурному исследованию ближайшего аналога летучего комплекса циркония с дипивалоилметаном — $Zr(thd)_4$ [8]. В элементарной ячейке структуры содержатся две кристаллографически независимые молекулы комплекса, которые различаются по характеру расположения хелатных циклов в координационном полиэдре — тоже квадратной антипризме. В одной молекуле атомы кислорода хелатных циклов образуют основания, а в другой — ребра антипризмы. Ориентация *трет*-бутильных заместителей в лигандах тоже разупорядочена. Длины связей $Zr\text{--}O$ лежат в интервале $2,127\text{--}$

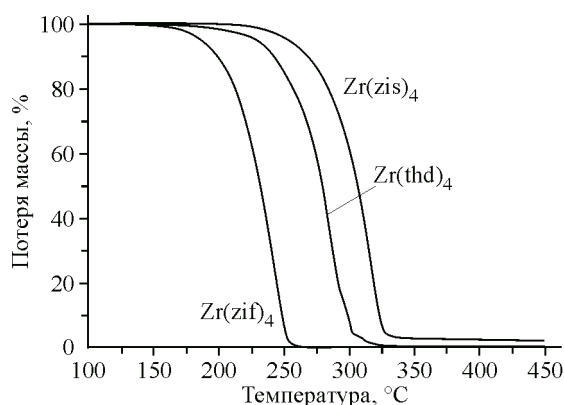


Рис. 3. Результаты ТГ анализа комплексов $Zr(zis)_4$ в сравнении с $Zr(zif)_4$ и $Zr(thd)_4$

2,202 Å, десять расстояний $Zr...Zr$ между центрами комплексов в структуре имеют оценки 10,02—13,12 Å. Плотность соединения $d_{\text{выч}}$ равна 1,137 г/см³. Таким образом, $Zr(zis)_4$ имеет более плотную упаковку, чем $Zr(thd)_4$. Ближайший фторсодержащий аналог $Zr(zif)_4$ имеет только один тип молекул в упаковке и более короткие расстояния $Zr...Zr$ (9,365 Å) [10].

Термическое поведение комплексов в конденсированном состоянии.

Соединения устойчивы на воздухе, сублимируются при пониженном давлении без разложения. По данным ТГА (рис. 3), комплексы испаряются в одну стадию, процент нелетучего остатка <1, что свидетельствует об их высокой устойчивости при нагревании в конденсированной фазе. При этом потеря массы фторсодержащего комплекса $Zr(zif)_4$ начинается раньше, что находится в рамках известной тенденции повышения летучести при введении фторированных заместителей в лиганд. Новый комплекс $Zr(zis)_4$ является наименее летучим среди исследованных комплексов, как и $Zr(thd)_4$, он не плавится до 200 °С, тогда как температура плавления фторированного комплекса $Zr(zif)_4$ ~159 °С [10]. Относительная летучесть $Zr(thd)_4$ и $Zr(zis)_4$ коррелирует с рассчитанной нами энергией кристаллической решетки: 191 и 205 кДж/моль соответственно (расчет проводили аналогично описанному в [6]). По данным сублимационного теста и ТГА фторсодержащий комплекс $Zr(zif)_4$ наиболее летучий, температура сублимации при пониженном давлении (10⁻² Топр) составила 140 °С против 180 и 200 °С для нефторированных комплексов. Таким образом, наличие атома кислорода на периферии молекулы, по-видимому, увеличивает ван-дер-ваальсову составляющую межмолекулярного притяжения, вследствие чего $Zr(zis)_4$ менее летучий, чем его ближайший аналог $Zr(thd)_4$.

Масс-спектрометрическое исследование. Масс-спектры всех трех рассматриваемых тетраакискомплексов циркония со стерически затрудненными β-дикетонами характеризуются наличием наиболее интенсивного пика $[ZrL_3]^+$ (L = β-дикетонат), образующегося в результате отщепления одного лиганда от исходного комплекса под электронным ударом. Фрагментация протекает по пути последовательного отщепления лигандов и концевых заместителей (с предпочтительным отщеплением заместителя с метоксигруппой). Пики с максимальным значением m/z не превышают значений m/z для молекулярного иона. Таким образом, рассматриваемые комплексы в газовой фазе мономерны.

При изотермическом нагреве исследованные соединения показали высокую термическую устойчивость при испарении, определяющуюся воспроизводимостью масс-спектров в нескольких циклах нагревания и охлаждения испарителя. Отсутствие деградации образцов было также подтверждено визуально и данными РФА.

Полученные температурные зависимости интенсивности пиков ионов масс-спектров характеризуют состав газовой фазы при программируемом нагревании (5 град./мин). Эти зависимости аналогичны классическим кинетическим кривым. На их основе был установлен состав газообразных продуктов разложения, температура начала разложения и температура достижения максимальной степени разложения в условиях эксперимента, исследовано влияние кислорода на термораспад. Начало термолитического разложения определяли по уменьшению интенсивности пиков исходного соединения и росту интенсивности продуктов.

Термолитический разложение паров $Zr(zif)_4$ начинается при $T > 250$ °С, максимальная степень разложения достигается при $T > 310$ °С (рис. 4). Нефторированный комплекс $Zr(zis)_4$ устойчивее, термолитический разложение его паров начинается при $T \sim 270$ °С, максимальная степень разложения достигается при $T > 410$ °С (рис. 5). Присутствие кислорода не оказывает значительного влияния на температуру начала термолитического разложения комплексов. Среди первичных газообразных продуктов термолитического разложения наблю-

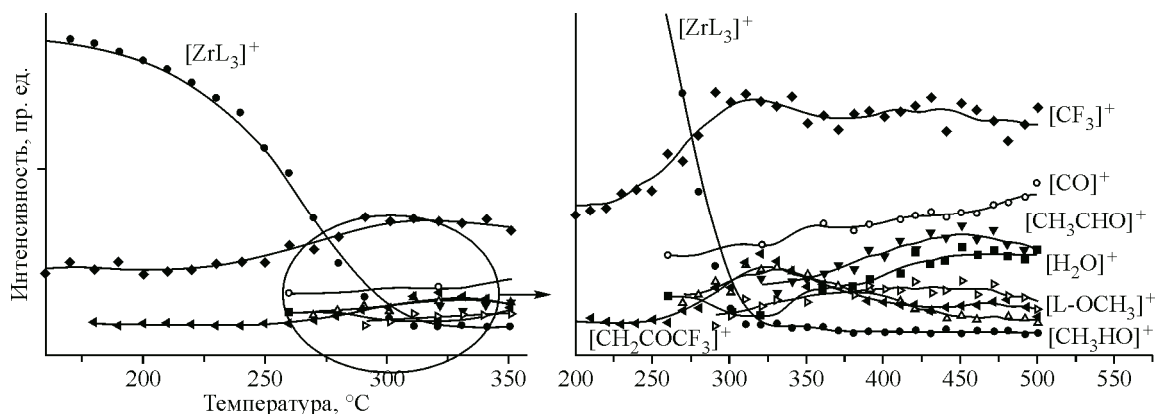


Рис. 4. Температурные зависимости состава газовой фазы, полученные при нагревании паров $Zr(zif)_4$, исходное соединение представлено наиболее интенсивным пиком $[ZrL_3]^+$ ($L = zif$)

даются как молекулярные, так и радикальные. Для обоих метоксизамещенных β -дикетонатов комплексов характерно: (i) отщепление бескислородного концевго заместителя; (ii) образование в качестве газообразного продукта термолитза частицы, представленной в масс-спектре пиком $[L-OCH_3]^+$; (iii) выделение метанола в качестве продукта реакции. В присутствии кислорода в газовую фазу выделяются в значительном количестве продукты глубокого окисления органического лиганда: CO , CO_2 и H_2O .

Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра, характеризующих состав газовой фазы при программируемом (5 град./мин) нагреве паров $Zr(thd)_4$ и O_2 , приведены на рис. 6, для сравнения приведена кривая для $Zr(thd)_4$, полученная в отсутствие кислорода. Следует отметить, что для $Zr(thd)_4$ в отсутствие кислорода характерен весьма пологий спад температурной зависимости интенсивности Zr -содержащих пиков, относящихся к исходному соединению. В кислородной среде разложение комплекса начинается при $T = 320 \pm 10$ °C. Максимальная степень разложения достигается при $T > 400$ °C (450 °C в отсутствие кислорода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках задачи состав—структура—свойство проведено исследование ряда летучих комплексов циркония(IV) с подобными β -дикетонатными лигандами со стерически затрудненными заместителями. Показано, что полученные комплексы имеют молекулярное строение и могут

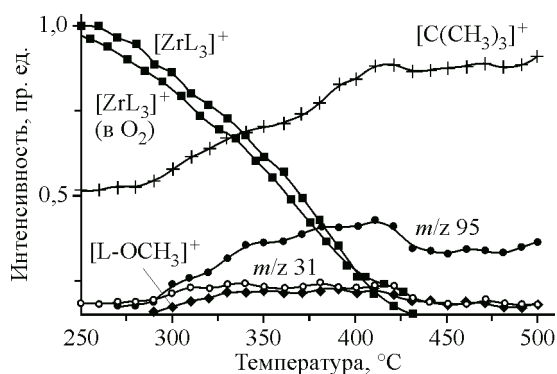


Рис. 5. Температурные зависимости состава газовой фазы, полученные при нагревании паров $Zr(zis)_4$, исходное соединение представлено пиком $[ZrL_3]^+$ ($L = zis$).

Для сравнения представлена зависимость для $[ZrL_3]^+$ при термолитзе $Zr(zis)_4$ в присутствии кислорода

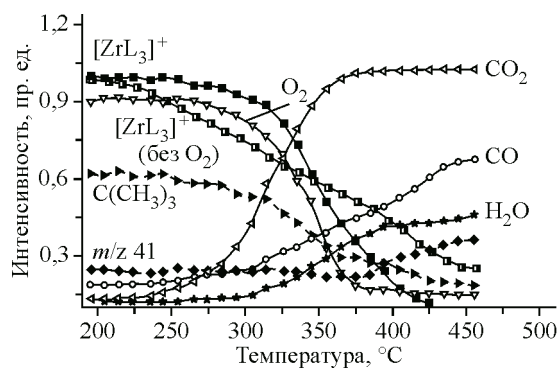


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей пиков ионов масс-спектра, характеризующих состав газовой фазы при нагреве паров $Zr(thd)_4$ и O_2 , исходное соединение представлено пиком $[ZrL_3]^+$ ($L = thd$)

быть пересублимированы в вакууме при различных температурах. По данным термогравиметрического анализа установлено, что фторсодержащий комплекс $Zr(zif)_4$ является значительно более летучим, чем исследованные нефторированные комплексы, среди которых метоксизамещенный комплекс $Zr(zis)_4$ — наименее летучий. Относительная летучесть $Zr(thd)_4$ и $Zr(zis)_4$ коррелирует с рассчитанной энергией кристаллической решетки этих комплексов. Все комплексы демонстрируют достаточную термическую устойчивость в конденсированной фазе и практически полностью улетучиваются при нагревании в токе инертного газа. Масс-спектрометрическое исследование термолита паров соединений показало, что наибольшей устойчивостью в условиях термического разложения изолированных молекул на поверхности обладает комплекс $Zr(thd)_4$, а наименьшей — $Zr(zif)_4$. Присутствие кислорода в газовой фазе не приводит к существенному изменению термической устойчивости метоксизамещенных комплексов $Zr(zis)_4$ и $Zr(zif)_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-06588а), исследования соединения $Zr(thd)_4$ выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-19-10325.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan J.A., Berndt C.C. // *Int. Materials Rev.* – 2015. – **60**, N 4. – P. 195 – 244.
2. Miura N., Sato T., Anggraini S.A., Ikeda H., Zhuiykov S. // *Ionics.* – 2014. – **20**. – P. 901 – 925.
3. Palmero P., Montanaro L., Reveron H., Chevalier J. // *Materials.* – 2014. – **7**, N 7. – P. 5012 – 5037.
4. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. // *Progress Mater. Sci.* – 2015. – **72**. – P. 141 – 337.
5. Морозова Н.Б., Игуменов И.К., Митькин В.Н., Краденов К.В., Потапова О.Г., Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х. // *Журн. неорганической химии.* – 1989. – **34**, № 5. – С. 1193.
6. Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В., Байдина И.А., Стабников П.А., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**. – С. 555. (*Zherikova K.V., Morozova N.B., Kurat'eva N.V., Baidina I.A., Stabnikov P.A., Igumenov I.K. // J. Struct. Chem.* – 2007. – **48**. – P. 513.)
7. Игуменов И.К., Тургамбаева А.Е., Крисюк В.В. // *Журн. прикл. химии.* – 2016. – **89**, № 12. – С. 1489. (*Igumenov I.K., Turgambaeva A.E., Krisyuk V.V. // Rus. J. Appl. Chem.* – 2016. – **89**. – P. 1903.)
8. Spijksma G.I., Bouwmeester H.J.M., Blank D.H.A., Fischer A., Henry M., Kessler V.G. // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 3. – P. 4938.
9. Pasko S.V., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Richard P., Bartasyte A., Kazlauskienė V. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – **14**. – P. 1245.
10. Крисюк В.В., Байдина И.А., Тургамбаева А.Е., Корольков И.В., Уркасым кызы С., Игуменов И.К. // *Журн. структур. химии.* – 2017. – **58**, № 4. – С. 860 – 862.
11. Turgambaeva A., Prud'homme N., Krisyuk V., Vahlas C. // *Chem. Vapor Deposit.* – 2012. – **18**. – P. 209 – 214.
12. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.