

Авторы от души поздравляют
чл.-корр. РАН Владимира Петровича Федина
с 70-летним юбилеем

УДК 541.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. А. С. Самулионис¹, Ю. К. Воронина¹, С. Н. Мельников¹, А. С. Гавронова¹,
Д. А. Утепова¹, Н. В. Гоголева¹, А. С. Головешкин², Д. С. Ямбулатов¹,
С. А. Николаевский^{1, *}, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Взаимодействием гидроксида кальция с пивалиновой, 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислотами получены соответствующие карбоксилаты кальция полимерного строения. В зависимости от условий кристаллизации пивалат кальция выделен в виде двух различных координационных полимеров, а именно $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I) и $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). Полученный 1-нафтоат кальция содержит координированные молекулы воды $[\text{Ca}(\text{Naph})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III), а фууроат кальция $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV) не содержит дополнительных лигандов. Строение соединений I–IV установлено методом РСА (CCDC № 2342790–2342793 соответственно). Показано, что строение I–III характеризуется 1D-полимерной структурой, IV является 3D-полимером.¹

Ключевые слова: кальций, карбоксилаты, координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X24090084, **EDN:** LXIOMZ

Анионы карбоновых кислот являются важным классом лигандов, используемых для решения широкого круга актуальных задач современной координационной химии и наук о материалах [1–6]. На их основе могут быть получены молекулярные и полимерные координационные соединения, демонстрирующие широкое структурное разнообразие [7–17] и многообещающие функциональные свойства [18–22].

Синтез координационных соединений и металл-органических каркасов на основе катионов щелочноземельных металлов в последние годы становится востребованным направлением координационной химии [23–25]. Координационные полимеры на основе катионов щелочноземельных металлов, как правило, обладают

высокой термической устойчивостью и стабильностью по отношению к действиям факторов окружающей среды [26]. В настоящее время проводятся исследования других практически полезных свойств таких соединений: люминесцентных, сорбционных, каталитических, биологических [27–30]. Также карбоксилаты кальция представляют интерес в качестве прекурсоров для получения сорбентов (на основе CaO) для многоциклического улавливания CO₂ [31], Ca-Со оксидных материалов с термоэлектрическими свойствами [32–34]. Высокая доступность как исходных солей некоторых щелочноземельных металлов, так и широкого ряда одно- и многоосновных карбоновых кислот привлекает внимание многих исследователей. В связи с этим в последние годы наблюдается устойчивый рост числа публикаций, затрагивающих эту тематику.

Большая часть структурно охарактеризованных карбоксилатов кальция являются коорди-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24090084

национными полимерами [35]. Анализ литературных данных показывает, что исследования в этой области можно разделить на два основных направления: металл-органические координационные полимеры (МОКП) как новые функциональные сорбенты для разделения газовых смесей [36–40] и недорогие люминесцентные материалы [41–44].

Недавно было показано, что МОКП на основе карбоксилатов кальция могут выступать в качестве эффективных гетерогенных катализаторов реакции цианосилилирования альдегидов [45], а также демонстрировать перспективные показатели протонной проводимости, настраиваемые за счет сорбции–десорбции гостевых молекул [46].

Несмотря на высокую актуальность исследований, направленных на синтез и характеризацию новых координационных соединений щелочноземельных металлов, количество структурно охарактеризованных комплексов такого типа по-прежнему не очень велико. В данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы новые комплексы кальция с анионами пивалиновой (Piv), 1-нафтойной (Naph) и 2-фуранкарбоновой (Fur) кислот, имеющие полимерное строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне 400–4000 см^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Синтез $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$. Реакционную смесь 5 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и большого избытка пивалиновой кислоты (25 мл), нагревали при 160–165°C и постоянном перемешивании в открытом сосуде в течение 3 ч до образования бесцветной однородной хлопьевидной массы. Полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, суспендировали в холодном (+5°C) гексане, отфильтровывали на фильтре Шотта, затем промывали холодным гексаном (3 раза по 50 мл). Сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 7.14 г (96% в расчете на исходное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 2961 ср., 1550 о.с., 1486 с., 1421 с., 1365 с., 1227 с., 900 ср., 795 ср., 594 ср., 554 с.

Синтез $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I). Навеску $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ (0.06 г, 0.248 ммоль) суспендировали в 15 мл бензола. Полученную суспензию нагревали в течение 10 мин при 60°C, затем по каплям прибавляли ДМФА до образования прозрачного раствора. Полученный раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре. Через 3 сут. сформировались монокристаллы. После проведения РСА монокристаллы отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали на воздухе и анализировали методом РФА. Выход I 0.069 г (88% в расчете на исходное количество пивалата кальция).

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 2954 ср., 2869 сл., 1657 о.с., 1567 о.с., 1530 о.с., 1483 с., 1366 с., 1226 с., 1098 ср., 1031 сл., 897 ср., 794 ср., 671 ср., 596 с., 546 ср.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). Навеску $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ (0.05 г, 0.206 ммоль) растворяли в 10 мл ДМФА при 120°C. Раствор выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, затем провели горячее фильтрование. При охлаждении фильтрата образовались пригодные для РСА монокристаллы.

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3386 с., 2962 с., 2326 сл., 2048 сл., 1655 с., 1534 о.с., 1488 о.с., 1414 о.с., 1361 о.с., 1225 с., 1100 ср., 905 ср., 795 ср., 671 о.с., 541 о.с.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Naph})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III). Навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.074 г, 0.001 моль) растворяли в 20 мл воды и добавляли к раствору 1-нафтойной кислоты (0.344 г, 0.002 моль) в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь нагревали при 60°C и постоянном перемешивании в течение 3 ч до образования белой однородной хлопьевидной массы. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, отделяли аморфный осадок фильтрованием. Стакан с фильтратом закрывали пленкой Parafilm и оставляли при комнатной температуре. Через 7 сут. на дне стакана образовался бесцветный мелкокристаллический осадок. Выход III 0.250 г (59% в расчете на исходное количество гидроксида кальция). В массе полученного образца были найдены кристаллы, пригодные для проведения РСА.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3670 ср., 3274 ср., 1606 ср., 1542 о.с., 1462 ср., 1426 с., 1376 с., 1259 ср., 1213 сл., 1154 сл., 984 сл., 878 ср., 788 с., 651 ср., 584 ср., 504 с.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV). К навеске $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.111 г, 0.0015 моль), растворенной в 20 мл воды,

добавляли раствор 2-фуранкарбоновой кислоты (0.336 г, 0.003 моль) в 15 мл этанола. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали до 60°C в течение 1 ч. В результате реакции образовался раствор с белой взвесью, его охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, а фильтрат закрывали пленкой Parafilm, оставляя при комнатной температуре на 7 сут. для дальнейшей кристаллизации. По прошествии недели были обнаружены крупные бесцветные кристаллы. Выход IV 0.281 г (71% в расчете на исходное количество гидроксида кальция). В массе полученного образца были найдены кристаллы, пригодные для проведения PCA.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3141 с, 1581 о.с., 1482 с, 1395 о.с., 1363 о.с., 1225 с., 1193 ср., 1142 сл., 1075 сл., 1004 ср., 934 ср., 883 сл., 786 с., 749 о.с., 600 ср., 542 сл., 455 о.с.

PCA выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование). Проведен полуэмпирический учет поглощения для всех образцов [47]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [48] и уточнены сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL 2018/3 [49] с использованием OLEX2 [50]. Структура I решена с учетом разупорядочения *трет*-бутильной группы при атоме C(19) и сольватной молекулы ДМФА. При решении структуры II учтено разупорядочение метильных групп в *трет*-бутильных фрагментах при атомах C(2) и C(10) и координированного нейтрального лиганда при атоме Ca(1) в виде молекулы ДМФА, разупорядоченной по двум позициям с заселенностями по 0.33, и одной молекулы воды с заселенностью 0.33, а также частичная заселенность позиции (0.33) сольватной молекулы воды. Решение структур I и II выполнено с использованием стандартных ограничений (DFIX, EADP, ISOR, SADI). Атомы водорода молекул воды в II за исключением молекул с частичным заселением позиции (см. выше) локализованы в разностном Фурье-синтезе, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения, и все они уточнены в рамках модели "наездника". Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1. Анализ геометрии полиэдров атомов металла выполнен с помощью программы Shape [51].

Кристаллографические параметры исследованных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2342790 (I), 2342791 (II), 2342790 (III), (2342793 (IV)) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Топологический анализ для III выполнен с помощью topcryst.com [52], классификация сетки выполнена по базе данных TTD [53].

Рентгенофазовый анализ образцов I, III, IV выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance. Шаг съемки $0.02^\circ 2\theta$, интервал съемки $4\text{--}50^\circ 2\theta$ (CuK_α , $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение, вращение образца). Сравнение теоретической и экспериментальной дифрактограмм проводили в программе TOPAS 4, используя для моделирования данные монокристалльного PCA (рис. S1–S3, дополнительный материал).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пивалат кальция $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ был синтезирован непосредственным взаимодействием гидроксида кальция с расплавом триметилуксусной кислоты. Использование расплава кислоты в качестве среды для проведения синтеза является стандартной процедурой при получении многих известных пивалатов [54–59]. При таком способе проведения реакции необходимо поддерживать температуру вблизи точки кипения пивалиновой кислоты ($163\text{--}164^\circ\text{C}$). Это позволяет в первую очередь эффективно удалять из реакционной смеси пары воды или уксусной кислоты при использовании в качестве реагентов гидроксидов или гидратов ацетатов металлов, соответственно. Реакция проводится до момента практически полного выпаривания избытка триметилуксусной кислоты, при этом охлажденный до комнатной температуры продукт реакции легко отмывается от остаточной кислоты гексаном.

Пивалат кальция был выделен из реакции в виде мелкодисперсного порошка, нерастворимого в большинстве доступных органических растворителей. Для выращивания его монокристаллов и последующего установления структуры было применено два подхода. Первый заключался в подборе оптимального соотношения ДМФА–бензол (растворимость пивалата кальция в ДМФА высокая, в бензоле он нерастворим). Второй подход представлял из себя

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для соединений I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{36}H_{68}N_2O_{14}Ca_3 \cdot 0.635C_6H_6 \cdot 0.365C_3H_7NO$	$C_7H_{18.333}N_{0.667}O_5Ca \cdot C_5H_9O_2 \cdot 0.333H_2O$	$C_{22}H_{18}O_6Ca$	$C_{60}H_{36}O_{36}Ca_6$
M	949.44	339.09	418.44	1573.37
T, K	100.0	150.0	100.0	200.0
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pbcn	$P2_1/c$
a, Å	18.212(2)	11.4938(16)	21.948(2)	18.0609(4)
b, Å	18.149(2)	23.877(3)	11.4260(11)	12.9753(4)
c, Å	15.8315(15)	6.5391(13)	7.7043(7)	26.6180(7)
α, град	90	90	90	90
β, град	90.35	91.447(8)	90	90.4300(10)
γ, град	90	90	90	90
V, Å ³	5232.8(10)	1794.0(5)	1932.0(3)	6237.6(3)
Z	4	4	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1.205	1.255	1.439	1.675
μ, мм ⁻¹	0.375	0.378	0.362	0.617
F(000)	2045	733	872	3216
Число измеренных рефлексов	34919	12320	15529	37768
Число независимых рефлексов	9141	2980	1898	20746
R _{int}	0.1459	0.1011	0.2171	0.0233
T _{min} /T _{max}	0.2927/0.3812	0.2012/0.3812	0.2012/0.3812	0.6693/0.7465
Число уточняемых параметров	612	277	134	923
S	0.990	1.103	0.995	1.016
R ₁ , wR ₂ (I ≥ 2σ(I))	0.0785, 0.1694	0.1021, 0.2533	0.0680, 0.1360	0.0393, 0.0799
R ₁ , wR ₂ (все значения)	0.1435, 0.2073	0.1225, 0.2704	0.1500, 0.1752	0.0610, 0.0881
Δρ _{min} /Δρ _{max} , е/Å ³	0.55/–0.54	2.06/–0.81	0.45/–0.38	0.40/–0.35

обычную перекристаллизацию, основанную на увеличении растворимости при повышении температуры. Таким образом, из смеси ДМФА–бензол был выделен продукт I состава $[Ca_3(Piv)_6(DMF)_2]_n \cdot 0.635n C_6H_6 \cdot 0.365n DMF$, тогда как из чистого ДМФА был выделен продукт II состава $[Ca(Piv)(H_2O)_{2.333}(DMF)_{0.666}]_n \cdot n Piv \cdot 0.333H_2O$.

Координационные полимеры $[Ca(Naph)_2(H_2O)_2]_n$ (III) и $[Ca(Fur)_2]_n$ (IV) были получены в мягких условиях (60°C) прямым взаимодействием гидроксида кальция с 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислотами в водно-спиртовой среде в соотношении $Ca(OH)_2 : RCOOH = 1 : 2$.

Строение исследованных соединений установлено методом РСА и показано, что полученные комплексы представляют собой координационные полимеры.

1D-координационный полимер I (рис. 1) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ в виде кристаллосольвата с бензолом и ДМФА в соотношении 0.63 : 0.37. Независимую часть элементарной ячейки составляют три атома кальция, шесть мостиковых и хелатно-мостиковых карбоксилатных групп и две молекулы ДМФА. Координационное окружение всех независимых атомов Са различно. Атомы Са(1) и Са(3) имеют конфигурацию пентагональной бипирамиды ($S_Q(\text{CaO}_7) = 11.677$ и 2.920 соответственно) [51], координируя по два Рив-аниона хелатным способом, по два Рив-аниона — мостиковым достраивая полиэдры координацией по одной молекуле ДМФА. Октаэдрическое окружение

атома Са(2) ($S_Q(\text{CaO}_6) = 0.831$) сформировано шестью атомами О шести мостиковых Рив-анионов. Расстояния между ближайшими атомами кальция в цепи лежат в диапазоне $3.634(2)–3.803(2)$ Å, длины связей Са–О находятся в пределах $2.301(5)–2.500(5)$ Å. Структура металлоостова зигзагообразная, *трет*-бутильные заместители и молекулы ДМФА равномерно расположены вокруг всей полимерной цепочки, образуя углеводородную гидрофобную оболочку. Дополнительно кристаллическая структура полимера I укреплена внутри- и междоцепочными С–Н...О контактами (табл. 2). Сольватные молекулы бензола и ДМФА в кристалле разупорядочены с соотношением 0.63 : 0.37, что свидетельствует о случайности их расположения внутри кристалла, что вполне объяснимо, так как они находятся между полимерными цепочками и связаны с ними за счет С–Н...О нековалентных взаимодействий (табл. 2) и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Таблица 2. Параметры водородных связей и С–Н...О-взаимодействий в кристаллах соединений I–IV

Н-связь	Преобразование симметрии	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град
I					
C(4)–H(4C)...O(2)	x, y, z	0.98	2.49	2.836(10)	101
C(6)–H(6)...O(2)	$-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.41	3.300(9)	156
C(7)–H(7A)...O(3)	x, y, z	0.98	2.34	2.768(9)	106
C(13)–H(13B)...O(4)	x, y, z	0.98	2.57	2.916(9)	101
C(23B)–H(23C)...O(8)	x, y, z	0.98	2.39	2.774(16)	102
C(34)–H(34)...O(11)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.51	3.387(9)	154
C(36)–H(36B)...O(39)	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.98	2.29	3.24(2)	164
II					
O(4)–H(4A)...O(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.95	1.77	2.699(5)	168
O(4)–H(4B)...O(7)	$1-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.96	1.77	2.711(5)	167
O(5)–H(5D)...O(7)	$1-x, 1-y, -z$	0.90	1.96	2.762(5)	148
O(5)–H(5E)...O(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	1.04	1.71	2.739(6)	176
III					
O(3)–H(3A)...O(2)	$x, y, -1+z$	0.98	1.87	2.709(4)	141
C(10)–H(10)...O(2)	x, y, z	0.95	2.40	2.990(6)	120
IV					
C(13)–H(13)...O(25)	$x, -1+y, z$	0.95	2.55	3.485(2)	166
C(18)–H(18)...O(31)	$-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.37	3.295(2)	166
C(25)–H(25)...O(8)	$1-x, -y, 1-z$	0.95	2.59	3.326(2)	135
C(28)–H(28)...O(20)	$1-x, y, 3/2-z$	0.95	2.57	3.501(2)	167
C(55)–H(55)...O(34)	x, y, z	0.95	2.46	3.177(3)	132

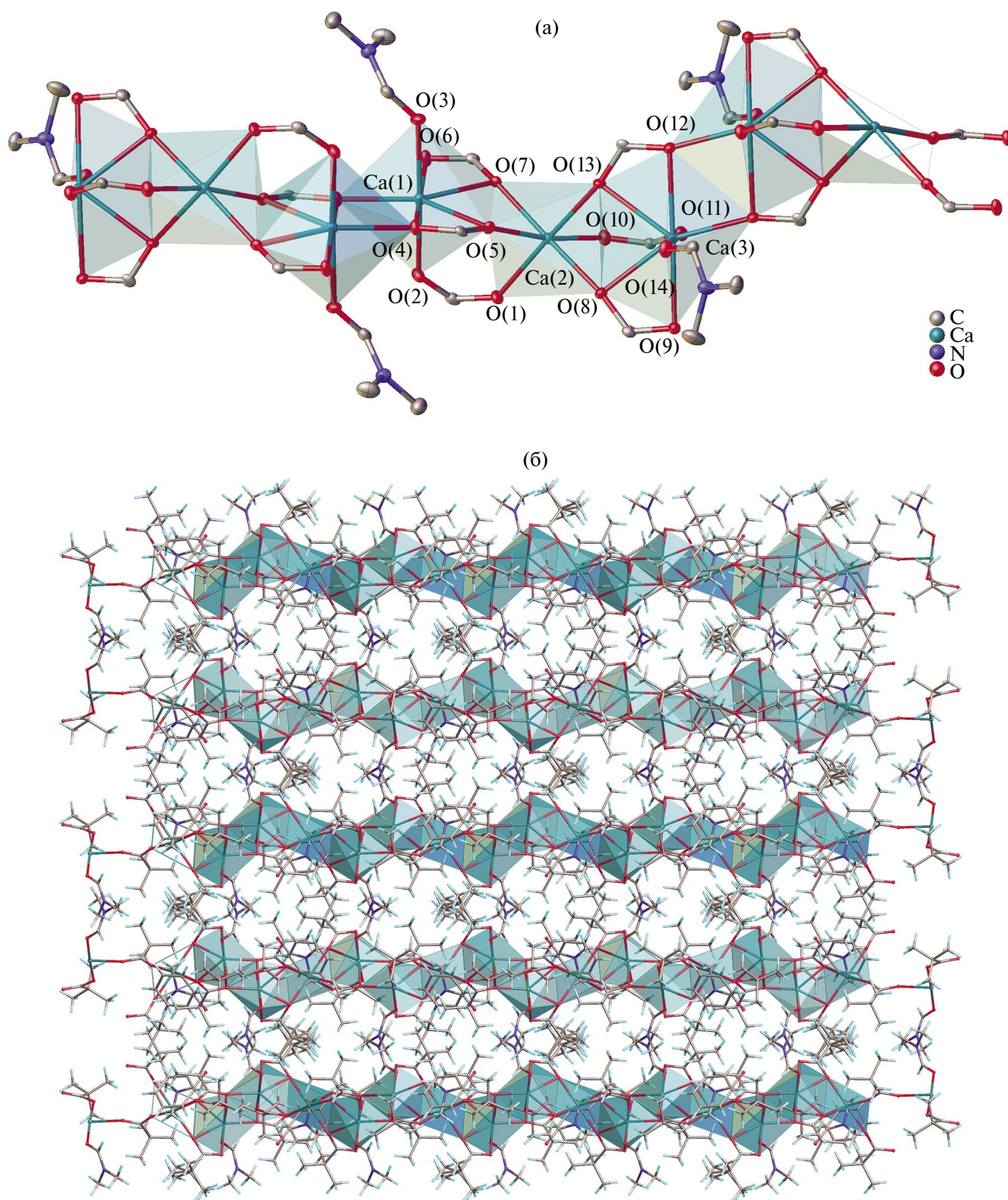


Рис. 1. Строение полимерной цепи соединения I (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода и трет-бутильные группы заместителей не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения I (б).

Соединение II также кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ и представляет собой 1D-полимерную структуру (рис. 2), однако, ее строение совершенно отличается от I. В II на один атом Ca приходится два Piv -аниона, один из которых располагается во внешней сфере, две молекулы воды, кроме того, одно из положений занимают молекула ДМФА или молекула воды. При этом молекула ДМФА разупорядочена по двум положениям, в результате соотношение частей составляет $0.33 : 0.33 : 0.33$. В третьей части, помимо координированной воды, появляется также еще одна молекула воды во внешней сфере, заселенность которой, соответственно, составляет также 0.33. Восьмикоординированные полиэдры кальция представляют собой квадратные антипризмы (1.407 и 1.990 для первой и второй частей разупорядоченной молекулы ДМФА и 1.567 для молекулы воды), образованные одним хелатно координированным и двумя мостиковыми пивалат-анионами, тремя молекулами воды и атомом кислорода неупорядоченных молекул воды и ДМФА. Расстояния $\text{Ca}-\text{O}$ находятся в пределах 2.357(4)–2.538(4) Å. Атомы кальция находятся на расстоянии 3.6013(10) Å и образуют плоскость. По две противоположные стороны от нее располагаются Piv -анионы, плоскости хелатных циклов CaO_2C при этом располагаются под углом примерно 15° относительно плоскости, образованной атомами металла. Неупорядоченные молекулы ДМФА/ H_2O находятся между плоскостями, образованными карбоксилатными группами, и смотрят вверх относительно плоскости металлов; таким

образом, в указанных трех направлениях поверхность полимера состоит из гидрофобных фрагментов. В свою очередь, снизу от плоскости, образованной металлами, расположены молекулы воды, образуя гидрофильный слой, с которым сильными водородными контактами $\text{OH}\cdots\text{O}$ связываются внешнесферные Piv -анионы (табл. 2). За счет этой гидрофильной прослойки полимерные цепи связываются в слои, образующие кристаллическую упаковку соединения.

Соединение III кристаллизуется в ромбической группе $Pbcn$ и представляет собой 1D-полимер кальция с хелатно-мостиковыми Naph -анионами и молекулами воды (рис. 3). Каждый атом Ca хелатно координирует два Naph -аниона и две молекулы воды (расстояния $\text{Ca}-\text{O}$ 2.348(3)–2.587(3) Å), образуя одношапочную тригональную призму ($S_Q(\text{CaO}_6) = 3.173$). Атомы металла в полимере находятся на расстоянии 3.9701(8) Å и образуют плоскость, а плоскости хелатных циклов CaO_2C располагаются под углом $38.8(2)^\circ$ относительно нее. Нафтильные заместители расположены вокруг всей полимерной цепи. Конформация стабилизируется за счет классических H -связей между координированными молекулами воды и атомами кислорода карбоксилат-анионов (табл. 2). В кристалле наблюдается формирование $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -контактов. Упаковка молекул в кристалле определяется наличием ароматических нафталиновых фрагментов, образующих $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия с аналогичными фрагментами соседней полимерной цепочки (табл. 3).

Таблица 3. Параметры $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -взаимодействий в кристаллической упаковке III и IV (Cg_i — центроид фенильного цикла; $\text{C}/\text{H}\cdots\text{Cg}$ — расстояние от центроида до атома, $\text{H}-\text{Perp}$ — кратчайшее расстояние от атома H до плоскости цикла, γ — угол между вектором Cg_i-H и нормалью к i -плоскости, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cg}$ — угол)

Взаимодействие	Преобразование симметрии	$\text{H}\cdots\text{Cg}$, Å	$\text{H}-\text{Perp}$, Å	γ , град	$\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cg}$, град	$\text{C}\cdots\text{Cg}$, Å
III						
$\text{C}(5)-\text{H}(5)\cdots\text{Cg}_2$ ($\text{C}6-\text{C}11$)	$x, 1-y, -1/2+z$	2.68	2.64	10.03	129	3.362(5)
$\text{C}(9)-\text{H}(9)\cdots\text{Cg}_2$	$3/2-x, 1/2-y, 1/2+z$	2.79	2.65	18.07	138	3.555(5)
IV						
$\text{C}(23)-\text{H}(23)\cdots\text{Cg}_{12}$ ($\text{O}36\text{C}57\text{C}60\text{C}59\text{C}58$)	$1-x, 1-y, 1-z$	2.91	2.72	20.69	149	3.755(2)
$\text{C}(53)-\text{H}(53)\cdots\text{Cg}_3$ ($\text{O}3\text{C}12\text{C}15\text{C}14\text{C}13$)	$x, 1+y, z$	2.92	2.83	14.5	122	3.526(2)
$\text{C}(53)-\text{H}(53)\cdots\text{Cg}_{10}$ ($\text{O}30\text{C}47\text{C}50\text{C}49\text{C}48$)	$x, 1-y, -1/2+z$	2.88	2.65	23.08	127	3.536(3)

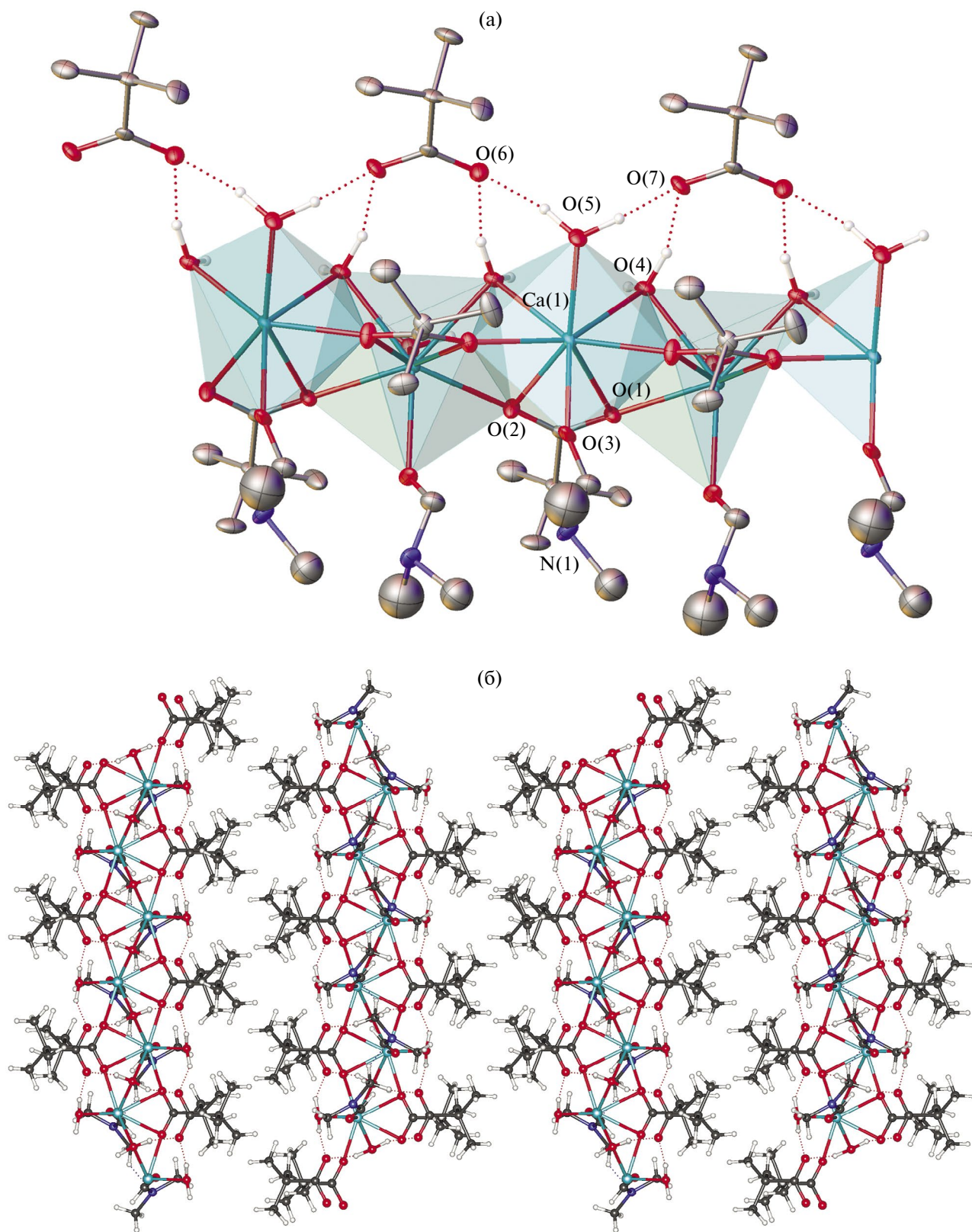


Рис. 2. Строение полимерной цепи соединения II (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения II (б). Минорные компоненты разупорядоченных *трет*-бутильных групп и координированной молекулы ДМФА, а также молекул воды с частичной заселенностью позиции не показаны.

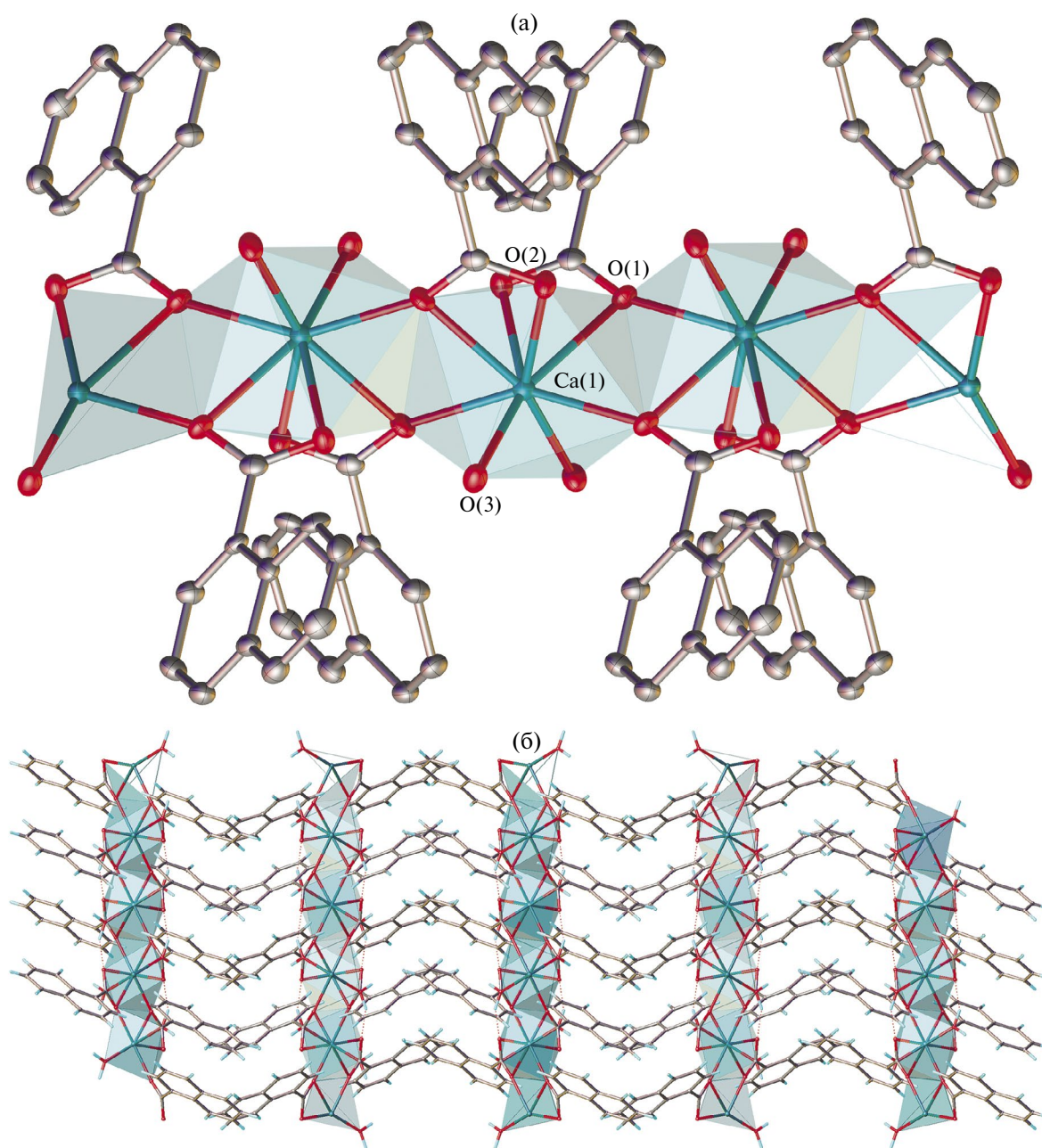


Рис. 3. Строение полимерной цепи соединения III (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения III (б).

Соединение IV представляет собой 3D-полимер кальция с Fur-анионами (рис. 4), кристаллизующийся в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки находится восемь атомов кальция, четыре из которых находятся в частном положении — два в центре инверсии (Ca(3) и Ca(6), оба с заселенностью 0.5) и два на оси второго порядка (Ca(03) и Ca(05), оба с заселенностью 0.5) и 12 Fur-

анионов. Наивысшее координационное число 10 реализуется для атома Ca(1), что соответствует полиэдру Sphenocorona ($S_Q(\text{CaO}_{10}) = 1.760$). Четыре атома кальция координируют по восемь атомов O (Ca(3), Ca(4), Ca(03) и Ca(05)), образуя различные полиэдры. Полиэдр атома Ca(3) имеет кубическую конфигурацию ($S_Q(\text{CaO}_8) = 3.223$), полиэдр атома Ca(4) — двушапочная тригональная призма ($S_Q(\text{CaO}_8) = 2.324$), полиэдры ато-

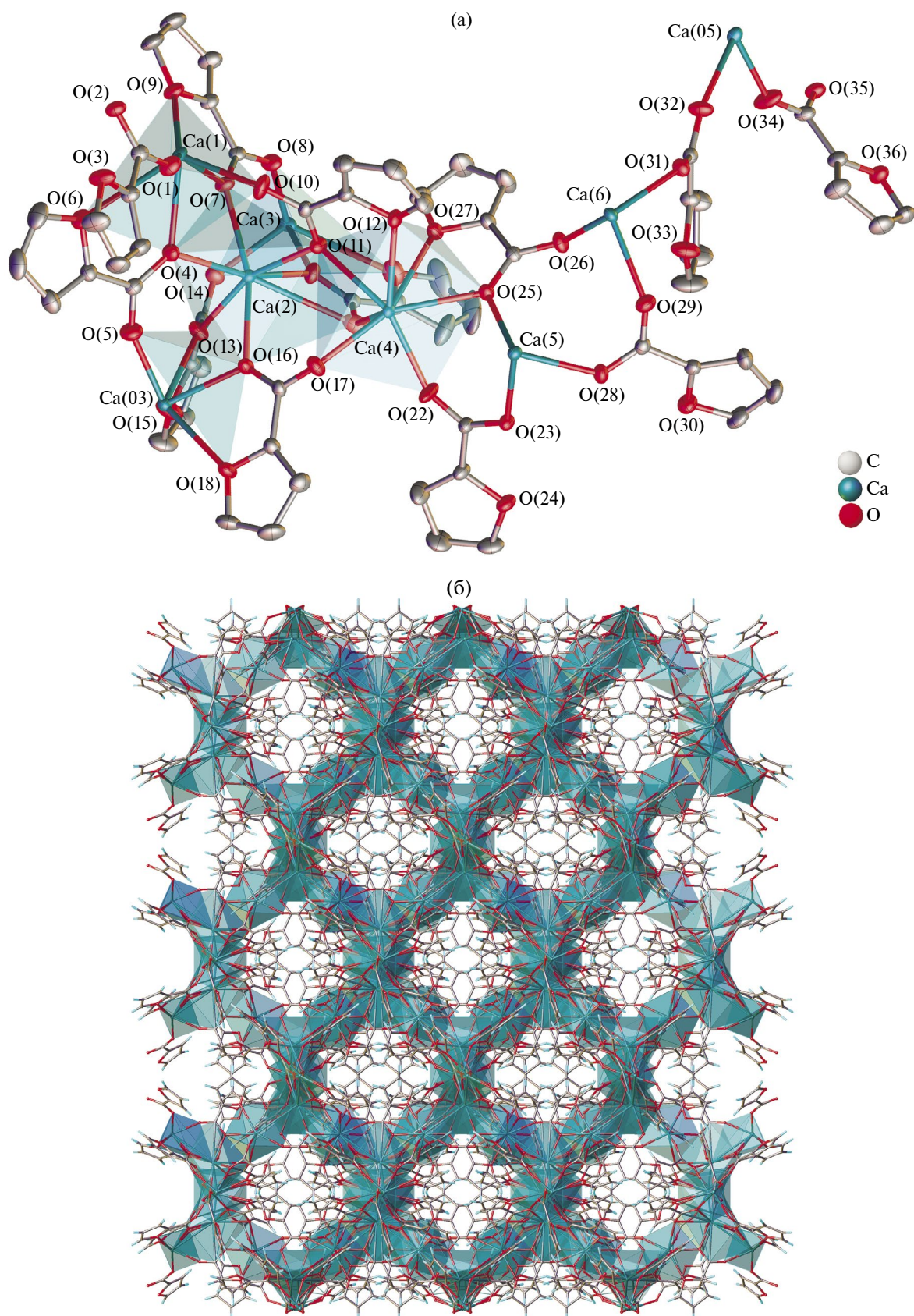


Рис. 4. Строение фрагмента полимера IV (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения IV (б).

мов Ca(03) и Ca(05) — квадратные антипризмы ($S_Q(\text{CaO}_8) = 0.844$ и 1.418 соответственно). Координационное окружение каждого атома Ca состоит из атомов O карбоксилатных групп и атомов O фурановых циклов. Расстояния Ca...O для атомов O фурановых фрагментов (2.6179(12)—3.1200(13) Å) в среднем больше, чем таковые для атомов кислорода карбоксилатных групп (2.3003(11)—2.5820(12) Å). Каждый Фуr-анион выступает в качестве полумостикового лиганда за счет $\mu^2, \kappa^1, \kappa^2$ -координации карбоксилатной группы и хелатирования за счет одновременной координации по фурановому атому кислорода. По всей видимости, последний эффект дополнительно стабилизирует плоские конформации карбоксилат-анионов (углы между плоскостями, образованными фурановым фрагментом и карбоксилатной группой, составляют 55–60°). Кратчайшее расстояние между ионами кальция реализуется между ионами Ca(2) и Ca(03) и составляет 3.8381(3) Å. Кристаллическая решетка 3D-полимера III представляет собой непористую структуру, которая дополнительно стабилизирована нековалентными C—H...O-контактами (табл. 2). Упрощенная сеть структурных единиц в IV из атомов кальция и мостиковых фуr-анионов относится к топологическому типу *met*, 3,6,6T1. По данным TopCryst [60], такая же сеть имеется в структурах микропористых формиатов магния $[\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2]$ [61], марганца(II) $[\text{Mn}_3(\text{HCO}_2)_6]$ [62], цинка $[\text{Zn}_3(\text{HCO}_2)_6]_n \cdot n\text{Solv}$ [63] и ацетата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_n$ [64].

Таким образом, в этой работе были синтезированы новые карбоксилаты кальция на основе анионов пивалиновой, 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислот. Структурный анализ показал, что два соединения пивалата кальция I и II, а также нафтоат кальция III имеют 1D-полимерное строение, тогда как безводный фуроат кальция IV является 3D-координационным полимером. Отметим, что в большинстве опубликованных работ синтез полимерных карбоксилатов кальция проводился в сольвотермальных условиях при высоких температурах, тогда как мы показали, что полученные полимерные карбоксилаты кальция могут быть выделены в мягких условиях.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennett T., Geue N., Timco G. et al. // Chem. Eur. J. 2024. V. 30. P. e202400432.
2. Darii M., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 6944.
3. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // Food Chem. 2024. V. 445. P. 138747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>;
4. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
5. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // J. CO₂ Util. 2021. V. 53. P. 101718.
6. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
7. Podgornii D., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 153.
8. Alotaibi R., Fowler J.M., Lockyer S.J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 133. P. 9575.
9. Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855. <https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
10. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1093.
11. Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 797. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0127-6>
12. Bushuev V.A., Gogoleva N.V., Nikolaevskii S.A. et al. // Molecules. 2024. V. 29. P. 2125.
13. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. P. 115644.
14. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 814. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060061>
15. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115587.
16. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
17. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 130942.
18. Polyukhov D.M., Kudriavikh N.A., Gromilov S.A. et al. // ACS Energy Lett. 2022. V. 7. P. 4336.
19. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // J. Hazard. Mater. 2023. V. 452. P. 131289.
20. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. 202306680.
21. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Adv. Mater. 2024. V. 36. P. 2311939.
22. Nehrkorn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 9446.
23. Jiang G., Osman S., Senthil R.A. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 49. P. 104071.

24. Dong K., Liang J., Wang Y. *et al.* // ACS Catal. 2022. V. 12. № 10. P. 6092.
25. Zhang Y., Li J., Zhao W. *et al.* // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 6. P. 2108114.
26. Kong Y.-X., Di Y.-Y., Yang W.-W. *et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 8. P. 2256.
27. Mukherjee S., Chen S., Bezrukov A.A. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 16188.
28. Wang W., Lemaire R., Bensakhria A., Luart D. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2022. V. 163. P. 105479.
29. Zeng L., Huang L., Wang Z. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 44. P. 23569.
<https://doi.org/10.1002/anie.202108076>
30. Yang J., Trickett C.A., Alahmad S.B. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 24. P. 8118.
31. Liu W., Low N.W.L., Feng B. *et al.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 2. P. 841.
32. Karppinen M., Fjellvåg H., Konno T. *et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 14. P. 2790.
33. Tahashi M., Takahashi M., Goto H. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 101. № 4. P. 1393.
34. Tahashi M., Tanimoto T., Goto H. *et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 10. P. 2915.
35. Cambridge Structural Atabase. CSD version 5.45 (November 2023).
36. Banerjee D., Wang H., Gong Q. *et al.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 759.
37. Plonka A.M., Chen X., Wang H. *et al.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1636.
38. Lin Y., Zhang J., Pandey H. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 26202.
39. Plonka A.M., Banerjee D., Woerner W.R. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 6. P. 1692.
40. Chen X., Plonka A.M., Banerjee D. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 22. P. 7007.
41. Furman J.D., Burwood R.P., Tang M. *et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6595.
42. Yin Y.-J., Zhao H., Zhang L. *et al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7272.
43. Wei Z.-W., Chen C.-X., Zheng S.-P. *et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 15. P. 7311.
44. Wu Z.-F., Tan B., Fu Z.-H. *et al.* // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 1375.
45. Wang Y.-X., Wang H.-M., Meng P. *et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 1740.
46. Bazaga-García M., Colodrero R.M.P., Papadaki M. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 15. P. 5731.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
50. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. *et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
51. Llunell M., Casanova D., Cirená J. *et al.* SHAPE. Version.2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
52. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
53. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 5. P. 2604.
54. Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 12. С.1692.
55. Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020.
<https://doi.org/10.1134/S0036023606070084>
56. Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 427.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6>
57. Golubnichaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1751.
<https://doi.org/10.1007/BF02494824>
58. Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 1909.
<https://doi.org/10.1007/s11172-006-0532-4>
59. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. *et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
60. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. № 1. P. 250.
61. Kim H., Samsonenko D.G., Yoon M. *et al.* // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4697.
62. Wang Z., Zhang B., Fujiwara H. *et al.* // Chem. Commun. 2004. V. 4. P. 416.
63. Wang Z., Zhang Y., Kurmoo M. *et al.* // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. № 9. P. 617.
64. Yang H.-J., Kou H.-Z., Ni Z.-H. *et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 9. P. 846.

Synthesis and X-ray Structures of Polymeric Calcium Carboxylates

A. S. Samulionis^a, J. K. Voronina^a, S. N. Melnikov^a, A. S. Gavronova^a, D. A. Utepova^a,
N. V. Gogoleva^a, A. S. Goloveshkin^b, D. S. Yambulatov^a, S. A. Nikolaevskii^{a, *}, M. A. Kiskin^a,
and I. L. Eremenko^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: sanikol@igic.ras.ru

The reactions of calcium hydroxide with pivalic, 1-naphthoic, and 2-furancarboxylic acids afford the corresponding polymeric calcium carboxylates. Depending on the crystallization conditions, calcium pivalate is isolated as two different coordination polymers: $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I) and $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). The synthesized calcium 1-naphthoate contains coordinated water molecules $[\text{Ca}(\text{Naph})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III), and calcium furoate $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV) contains no ancillary ligands. The structures of compounds I–IV are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2342790–2342793, respectively). The structures of compounds I–III are characterized by the 1D polymeric structure, and compound IV is the 3D polymer.

Keywords: calcium, carboxylates, coordination polymers, XRD, crystal structure

REFERENCES

- Bennett T., Geue N., Timco G. et al. // Chem. Eur. J. 2024. V. 30. P. e202400432.
- Darii M., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 6944.
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // Food Chem. 2024. V. 445. P. 138747.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>;
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
- Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // J. CO₂ Util. 2021. V. 53. P. 101718.
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
- Podgornii D., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 153.
- Alotaibi R., Fowler J.M., Lockyer S.J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 133. P. 9575.
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1093.
- Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 797.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0127-6>;
- Bushuev V.A., Gogoleva N.V., Nikolaevskii S.A. et al. // Molecules. 2024. V. 29. P. 2125.
- Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. P. 115644.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 814.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060061>
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115587.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 130942.
- Polyukhov D.M., Kudriavtikh N.A., Gromilov S.A. et al. // ACS Energy Lett. 2022. V. 7. P. 4336.
- Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // J. Hazard. Mater. 2023. V. 452. P. 131289.
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. 202306680.
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Adv. Mater. 2024. V. 36. P. 2311939.
- Nehrkorn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 9446.
- Jiang G., Osman S., Senthil R.A. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 49. P. 104071.
- Dong K., Liang J., Wang Y. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 10. P. 6092.
- Zhang Y., Li J., Zhao W. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 6. P. 2108114.
- Kong Y.-X., Di Y.-Y., Yang W.-W. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 8. P. 2256.
- Mukherjee S., Chen S., Bezrukov A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 16188.
- Wang W., Lemaire R., Bensakhria A., Luat D. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2022. V. 163. P. 105479.
- Zeng L., Huang L., Wang Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 44. P. 23569.
<https://doi.org/10.1002/anie.202108076>;

30. Yang J., Trickett C.A., Alahmad S.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 24. P. 8118.
31. Liu W., Low N.W.L., Feng B. et al. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 2. P. 841.
32. Karppinen M., Fjellvåg H., Konno T. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 14. P. 2790.
33. Tahashi M., Takahashi M., Goto H. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 101. № 4. P. 1393.
34. Tahashi M., Tanimoto T., Goto H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 10. P. 2915.
35. Cambridge Structural Atabase. CSD version 5.45 (November 2023).
36. Banerjee D., Wang H., Gong Q. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 759.
37. Plonka A.M., Chen X., Wang H. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1636.
38. Lin Y., Zhang J., Pandey H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 26202.
39. Plonka A.M., Banerjee D., Woerner W.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 6. P. 1692.
40. Chen X., Plonka A.M., Banerjee D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 22. P. 7007.
41. Furman J.D., Burwood R.P., Tang M. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6595.
42. Yin Y.-J., Zhao H., Zhang L. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7272.
43. Wei Z.-W., Chen C.-X., Zheng S.-P. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 15. P. 7311.
44. Wu Z.-F., Tan B., Fu Z.-H. et al. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 1375.
45. Wang Y.-X., Wang H.-M., Meng P. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 1740.
46. Bazaga-García M., Colodrero R.M.P., Papadaki M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 15. P. 5731.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
50. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
51. Llunell M., Casanova D., Cirena J. et al. SHAPE. Version.2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
52. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
53. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 5. P. 2604.
54. Troyanov S.I., Il'ina E.G., Dunaeva K.M. // Koord. Khim. 1991. V. 17. № 12. P. 1692.
55. Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070084>
56. Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6>
57. Golubnichaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1751. <https://doi.org/10.1007/BF02494824>
58. Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 1909. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0532-4>
59. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
60. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. № 1. P. 250.
61. Kim H., Samsonenko D.G., Yoon M. et al. // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4697.
62. Wang Z., Zhang B., Fujiwara H. et al. // Chem. Commun. 2004. V. 4. P. 416.
63. Wang Z., Zhang Y., Kurmoo M. et al. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. № 9. P. 617.
64. Yang H.-J., Kou H.-Z., Ni Z.-H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 9. P. 846.