

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183: 541.2: 544.169

МЕХАНИЗМ ТЕРМОЛИЗА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ МАГНИЯ

© 2023 г. С. А. Найферт^а, Д. А. Жеребцов^{а,*}, Д. А. Учаев^а, Р. С. Морозов^а, К. Р. Смолякова^а, Е. М. Орлова^а, А. А. Панькова^а, А. Л. Шарова^а

^аФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080, Россия

*e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

При комнатной температуре и при кипении водного раствора в реакции ионного обмена получены соответственно черно-красная и оранжевая формы перилена-3,4,9,10-тетракарбоксилата магния. При нагревании обеих форм в аргоне до 500°C они обратимо теряют 19–27 мас. % кристаллизационной воды, а продукты приобретают черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа указывают при этом на сохранение слоистой структуры, что подтвердила просвечивающая электронная микроскопия. Выдержка во влажной атмосфере приводит к регидратации и восстановлению исходной структуры. Термолиз в аргоне до 1000°C приводит к образованию композита из наночастиц MgO в матрице из пористого стеклоуглерода. Устойчивость перилентетракарбоксилатов до 500°C делает их перспективными кандидатами для получения металл-органических каркасов.

Ключевые слова: углерод, перилентетракарбоксилаты, металл-органические каркасы, термоанализ

DOI: 10.31857/S0044453723060201, **EDN:** KCONVW

Развитие химии функциональных материалов тесно связано с получением новых металл-органических каркасов (МОК) [1]. Некоторые МОК, например, перилентетракарбоксилат никеля [2], бензолтрикарбоксилат никеля [3] или азобензолтетракарбоксилат гадолиния [4] обнаружили высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения воды, а перилентетракарбоксилат иттрия — при фотокаталитическом разложении метиленового голубого [5]. Перилентетракарбоксилат магния может быть применен как биосенсор [6]. При термолизе МОК в защитной атмосфере обычно образуются композиты, состоящие из разупорядоченной углеродной пористой матрицы и наночастиц металла или его оксида [7], которые могут найти применение в электрохимических устройствах. Термолиз карбоксилатов металлов приводит к похожим композитам [8–10]. Термолиз тяжелых ароматических углеводородов [11, 12] приводит обычно к рентгеноаморфному углероду (стеклоуглероду). Получить углеродный материал, на следующий структурный мотив кристаллического ароматического соединения до сих пор не удалось.

Одним из перспективных анионов для получения МОК, способных при термолизе привести к образованию высокоупорядоченного углеродного остатка, является анион перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты $C_{20}H_8(COOH)_4$ (PTCA).

Действительно, в ее структуре присутствует ядро из 20 атомов углерода, с которым связаны всего 8 атомов водорода и 4 карбоксильных группы. При термолизе последние способны удаляться в форме углекислого газа.

Ранее сообщалось о получении перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля [13], цинка [14], калия [15, 16] и скандия [17]. Калийная соль показала высокую протонную проводимость и сильную зависимость проводимости от влажности атмосферы, что делает это вещество перспективным для датчиков влажности [15]. Значительная площадь поверхности делает ряд перилентетракарбоксилатов интересными для применения в качестве адсорбентов.

Целью данной работы является исследование перилентетракарбоксилатов магния, а также механизма и продуктов их термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, NaOH и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из избытка диангидрида и водного раствора 10 мас. % щелочи был приготовлен при нагревании концентрированный раствор натриевой соли этой кислоты (около 5 мас. %). Для приготовления перилентетра-

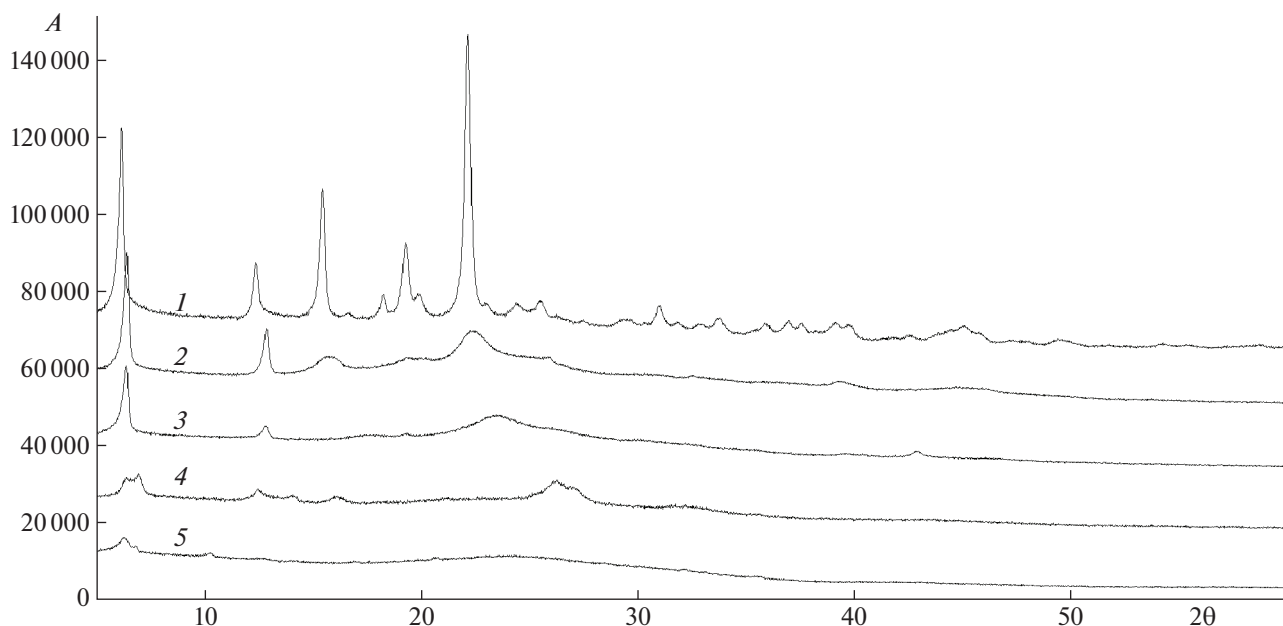


Рис. 1. Дифрактограммы соединения 2: 1 — исходного, 2 — после 200°C в вакууме, 3 — после 500°C в аргоне; и дифрактограммы соединения 1: 4 — исходного, 5 — после 600°C в аргоне.

карбоксилата магния было использовано два способа проведения реакции ионного обмена. В первом случае — в U-образной ячейке при медленной встречной диффузии при 25°C раствора натриевой соли периленттетракарбоновой кислоты и раствора хлорида магния. При этом рост кристаллов протекал в течение 30 суток и позволил получить игольчатые черно-красные кристаллы длиной до 1 мм. Это соединение далее обозначено как 1. Второй способ заключался в смешении растворов натриевой соли периленттетракарбоновой кислоты и избытка раствора хлорида магния и последующем кипячении (около 100°C) оранжевого осадка, далее обозначенного как 2.

Рентгенофазовый анализ проведен с применением порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, на излучении $\text{CuK}\alpha$. Термический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter в атмосфере аргона или воздуха при скорости нагревания 10 K/мин. Микроскопическое исследование осуществлено на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F и просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM2100F. Адсорбционные измерения проведены на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порошковые дифрактограммы соединений 1 и 2 показали, что они имеют разную структуру (рис. 1). Важной общей отличительной чертой обоих соединений является сильный рефлекс

около 6–7 град 2θ . Последующее нагревание образцов приводило к существенной потере массы и изменению дифрактограммы, однако рефлексы около 6–7 град 2θ сохранялись вплоть до нагревания до 600°C. Положения этих рефлексов можно оценить следующим образом: 2 исходного — 6.16, 2 после 200°C в вакууме — 6.40, 2 после 500°C в аргоне — 6.38 град; 1 исходного — 6.39–6.93, 1 после 600°C в аргоне 6.29–6.78 град.

Периленттетракарбоксилаты магния, марганца, кобальта и никеля были описаны как изоструктурные оксосоли типа $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ с пространственной группой $P6/m$ [13]. Качество кристаллов было низким, из-за чего решение структуры оказалось неполным, например, авторы не смогли определить положение протонов, кроме того, в cif-файле для этого же соединения они указали другую пространственную группу ($P\bar{3}$), а наличие одной трети недиссоциированных карбоксильных групп в формуле не согласуется с кристаллографической идентичностью всех этих групп. Периленттетракарбоксилат цинка $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относится к группе $Pbam$ и также имеет слоистую структуру [14]. В качестве примера других родственных структур можно привести периленттетракарбоксилаты калия и скандия. Их дифрактограммы, рассчитанные из данных, полученных на монокристаллах при низких температурах, имеют аналогичные положения первых (и обычно наиболее сильных) рефлексов: $\text{K}_{16}(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 6.12 град (14.44 Å) [15], $\text{K}_4(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_4 \cdot 4\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.29 град (14.04 Å)

[16], 6.26 град (14.10 Å) $\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)$ [17], 6.16 град (14.33 Å) $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13] и 6.19 град (14.27 Å) $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14]. Однако низкое качество дифрактограммы соединения **1** не позволяет провести его окончательную идентификацию. Для соединения **2** можно выявить совпадение положений рефлексов с $\text{Zn}_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], однако для последнего известны только параметры ячейки, что не дает возможности однозначно констатировать их изоструктурность.

Причиной такого вида дифрактограмм является слоистый мотив перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля, цинка, калия и скандия (рис. 2). При этом гидрофобные слои, состоящие из периленовых остатков, чередуются с гидрофильными слоями, состоящими из карбоксилатных групп, катионов и молекул воды. Период структуры в направлении, перпендикулярном слоям, составляет величину, немного превышающую 14 Å и обусловлен прежде всего длиной аниона, располагающегося почти перпендикулярно к слою. Из сходства порошковых дифрактограмм перечисленных перилентетракарбоксилатов, как и **1**, **2** можно предполагать, что последние также имеют слоистую структуру. Косвенным подтверждением этого служит то, что при потере воды (при повышении температуры) на дифрактограммах резко снижается интенсивность рефлексов в области 15–90 град 2 θ , тогда как рефлексы около 6–7 град сохранились (а в случае **2** — сохраняется и рефлекс второго порядка от этой плоскости). Это можно объяснить разупорядочением положения анионов в пределах слоя (например, небольшим их наклоном, сдвигом или поворотом) вследствие удаления молекул воды, однако при этом толщина слоя остается практически неизменной и соответствующие ей рефлексы — сильными.

Можно отметить, что слоистый характер солей типичен для цепочечных дикарбоновых кислот, например, щелочных и щелочноземельных солей $\text{OOC-C}_n\text{H}_{2n}\text{-COO}$ ($n = 2\text{--}20$) [18]. В этих случаях, как и в случае перилентетракарбоксилатов, играет роль высокая прочность ионных и водородных связей, соединяющих катионы с атомами кислорода карбоксильных групп или воды. Именно эти более энергетически выгодные связи задают мотив, а неполярные углеводородные части анионов при этом вынужденно занимают оставшееся место, подобно молекулам ПАВ в пленках Лэнгмюра–Блоджетт или в лиотропных жидких кристаллах.

При выдержке в вакууме (менее 0.1 Па) при 200°C образец **2** потерял около 18% массы, однако после выдержки в течение трех суток во влажном воздухе (над 20 мас. % раствором NaCl) он вернул 14% массы. При этом дифрактограмма практически вернулась к исходному виду. Из сходства ди-

Таблица 1. Измеренная и рассчитанная потеря массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $\text{Mg}_3\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Определено для образца 1
Потеря H_2O	25.96	26.57
Остаток MgO	17.44	17.60

фрактограмм образца **2** после 200°C в вакууме и после 500°C в аргоне можно полагать, что в обоих случаях происходит лишь обратимая потеря кристаллизационной воды. Высокая термическая устойчивость и обратимость потери воды делает перилентетракарбоксилаты перспективными материалами для сенсоров влажности.

Измерение методом адсорбции азота удельной площади поверхности образца **2** после выдержки в вакууме при 200°C привело к величине около 11 м²/г. Такая относительно небольшая площадь означает, что поры, остающиеся при удалении 18 мас. % воды слишком малы для проникновения в них молекул азота. Это может свидетельствовать о том, что структура **2** скорее всего не идентична структуре $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13], в которой присутствуют крупные каналы, заполненные молекулами воды в момент синтеза.

Дифрактограммы соединений **1** и **2** (рис. 1) не могут быть отнесены к одному веществу или к смеси, содержащей одно и то же вещество. О том, что это разные соединения говорит и разница их термограмм, несмотря на значительное сходство между ними (рис. 3–6). Одним из наиболее значительных различий является одностадийная для **1** и двухстадийная для **2** потеря кристаллизационной воды, что отражается как на кривой ДСК, так и на кривой ДТГ (рис. 5).

Очевидно, что ниже 500°C улетает кристаллизационная вода (18–27 мас. %), а далее потеря 55.6–68.7 мас. % обусловлена сгоранием углерода ароматической части, так что к 1000°C остается MgO (рис. 3–4). Для объяснения величин потери массы в ходе термолитиза на воздухе можно предложить следующие формулы вещества (табл. 1, 2).

Таким образом, $\text{Mg}_3\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — вероятная формула продукта, полученного при 25°C. Для продукта, полученного при 100°C, есть несколько вариантов (табл. 2).

По мере нагревания **2** в аргоне и потери воды и углекислого газа происходит закономерное увеличение доли магния в общем составе и снижение доли кислорода (табл. 3). К полученным значениям следует относиться как к полуколичественным результатам, так как рентгенофлуоресцентный анализ для легких элементов отличается заметной погрешностью. Можно отметить, что исходный диангидрид перилентетракарбоновой

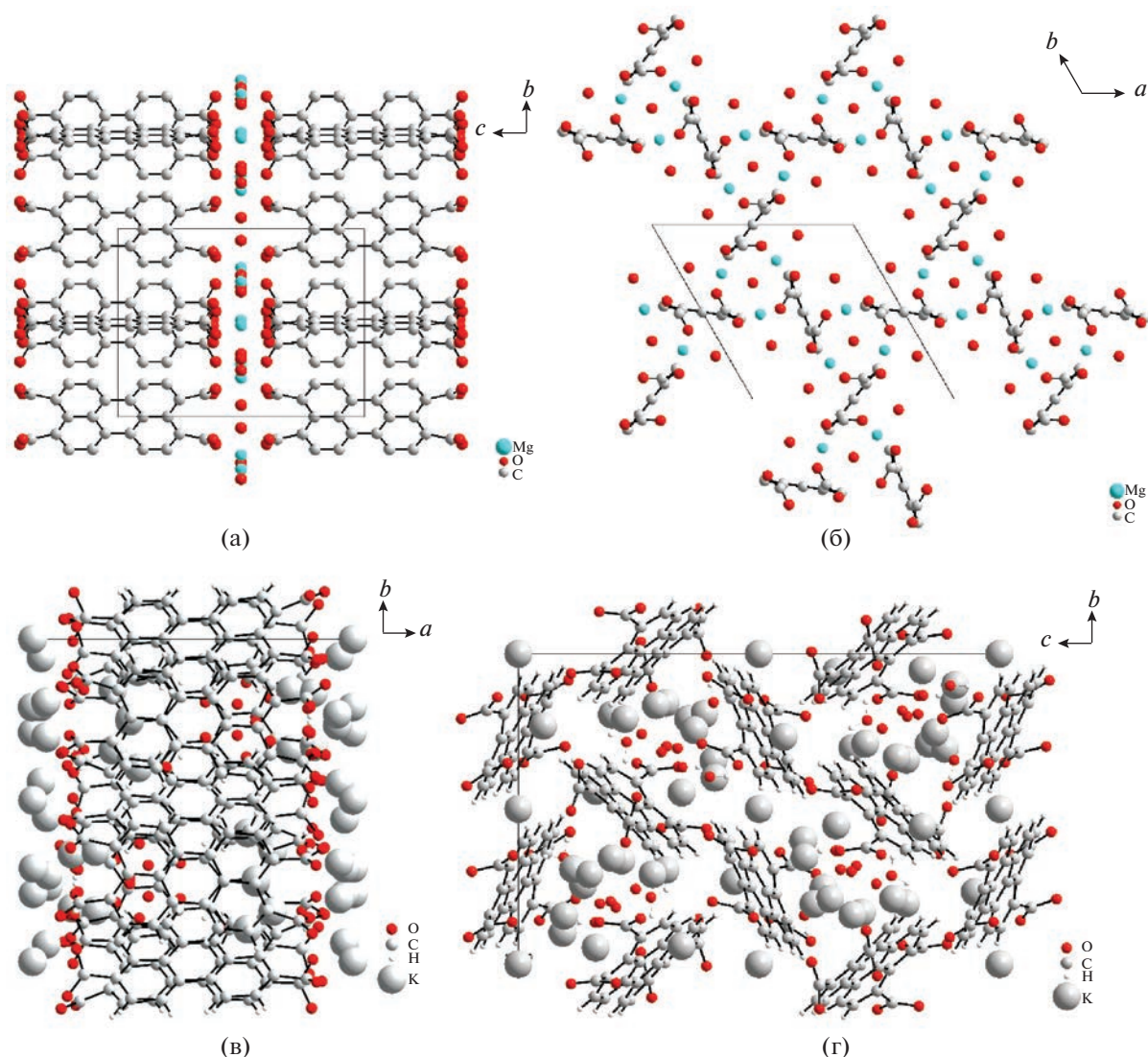


Рис. 2. Структура $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13] (а, б) и $\text{K}_{16}(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [15] (в, г).

кислоты содержал следовые количества брома (технологическая примесь при синтезе), по-видимому, входящему в ароматическое кольцо. После нагревания до 1000°C в аргоне его количество резко снизилось из-за удаления в форме HBr .

Для анализа механизма стадии, протекающей при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, проведен термический анализ карбоната магния. Он показал, что этап разложения MgCO_3 до MgO и CO_2 протекает с наиболь-

шей скоростью при 450°C . Это означает, что при термолизе **1** и **2** карбонат магния не является промежуточным продуктом между безводным перилентетракарбоксилатом магния и оксидом магния. Этот вывод косвенно подтверждает проведенный термолиз **2** в аргоне при скорости нагревания 1 K/мин , который не выявил двух близко расположенных процессов в интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$. По результатам проведения термоана-

Таблица 2. Измеренная и рассчитанные потери массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $\text{Mg}_2\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Рассчитано для $\text{MgC}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Рассчитано для $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13]	Определено для образца 2
Потеря H_2O	21.04	19.33	18.21	18.88
Остаток MgO	13.46	7.21	13.59	11.47

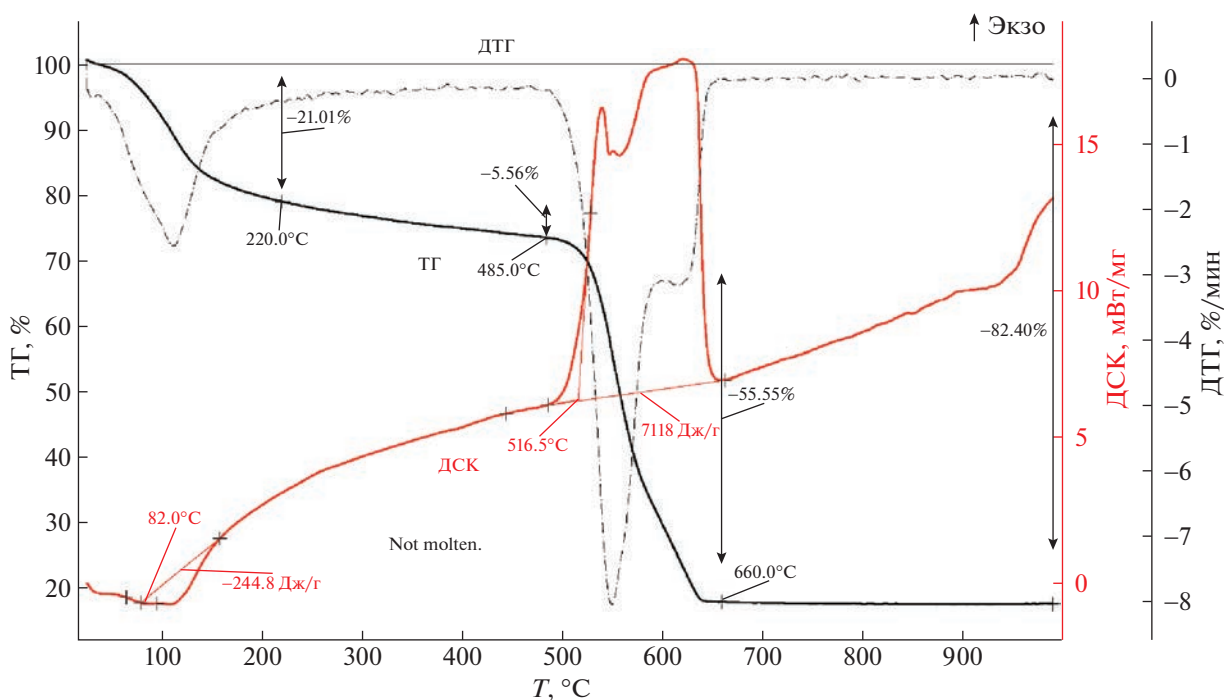


Рис. 3. Термограмма соединения 1 на воздухе.

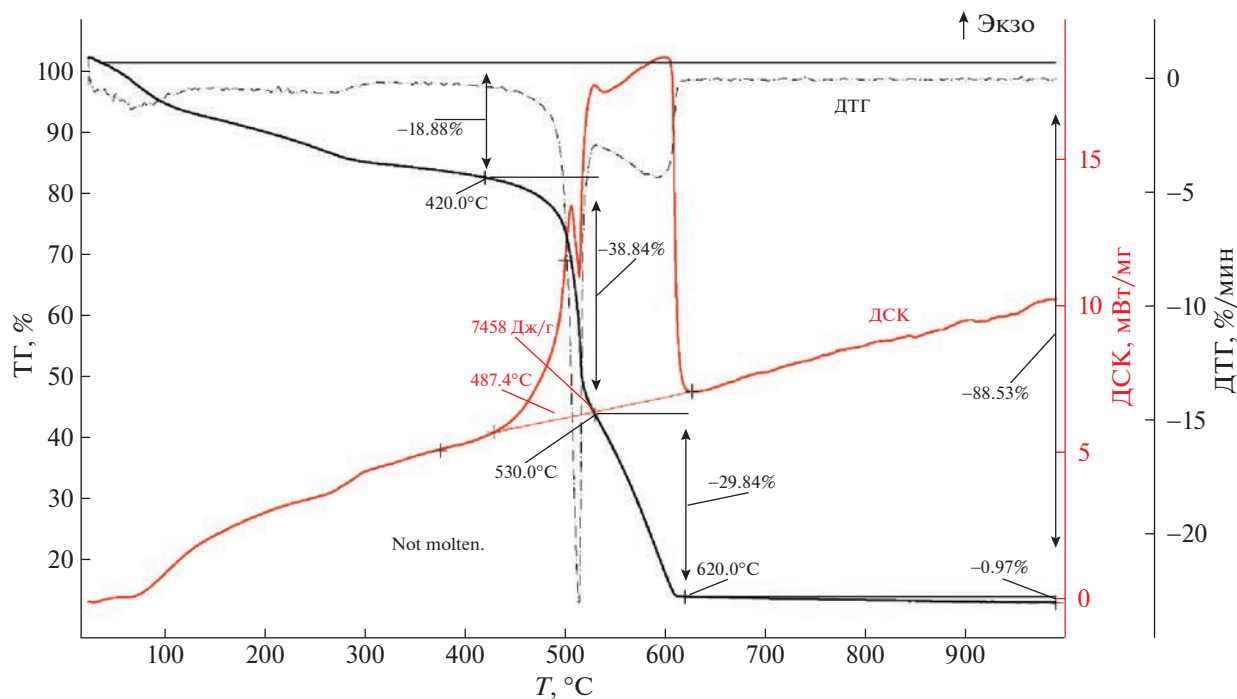


Рис. 4. Термограмма соединения 2 на воздухе.

лиза при такой низкой скорости нагревания можно утверждать, что этот этап представлен одним процессом, по-видимому, связанным с одновременным отделением всех четырех карбоксильных групп в форме CO_2 .

Термограмма 2 в аргоне (рис. 6) позволяет оценить количество периленовых ядер, остающихся при термолитзе в материале в форме аморфной углеродной матрицы. В продуктах нагревания до 1000°C обнаружен MgO вне зависи-

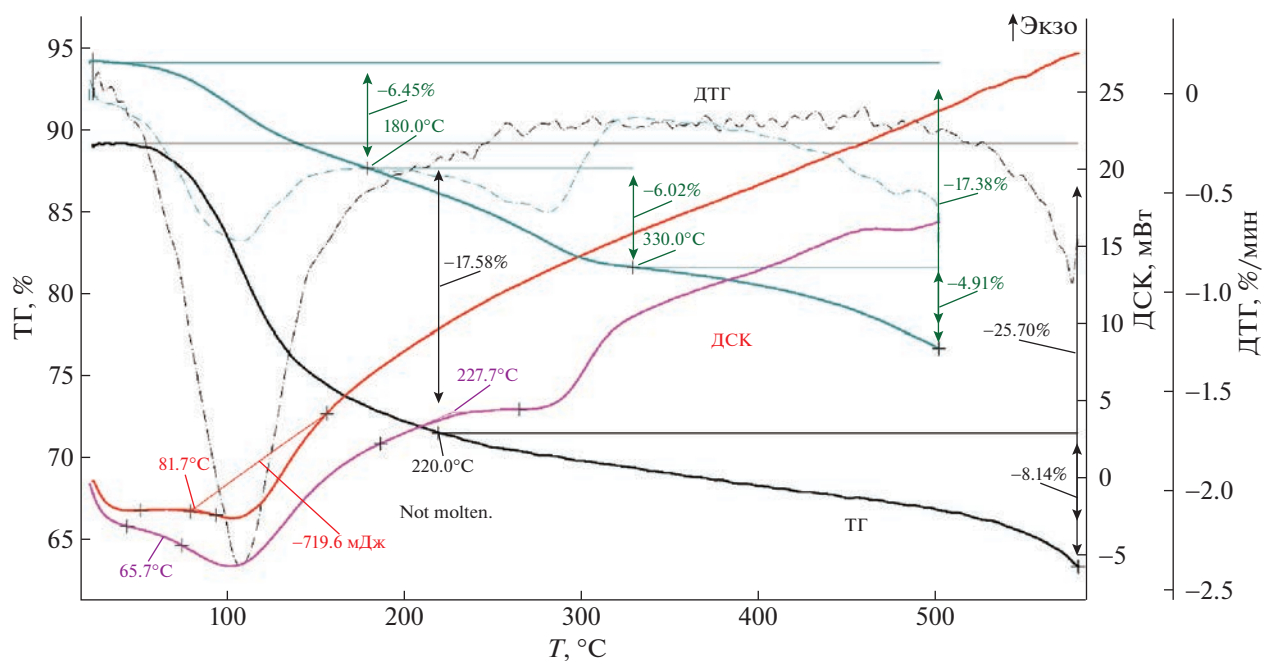


Рис. 5. Термограммы соединения **1** в интервале до 580°C и соединения **2** в интервале до 500°C в аргоне.

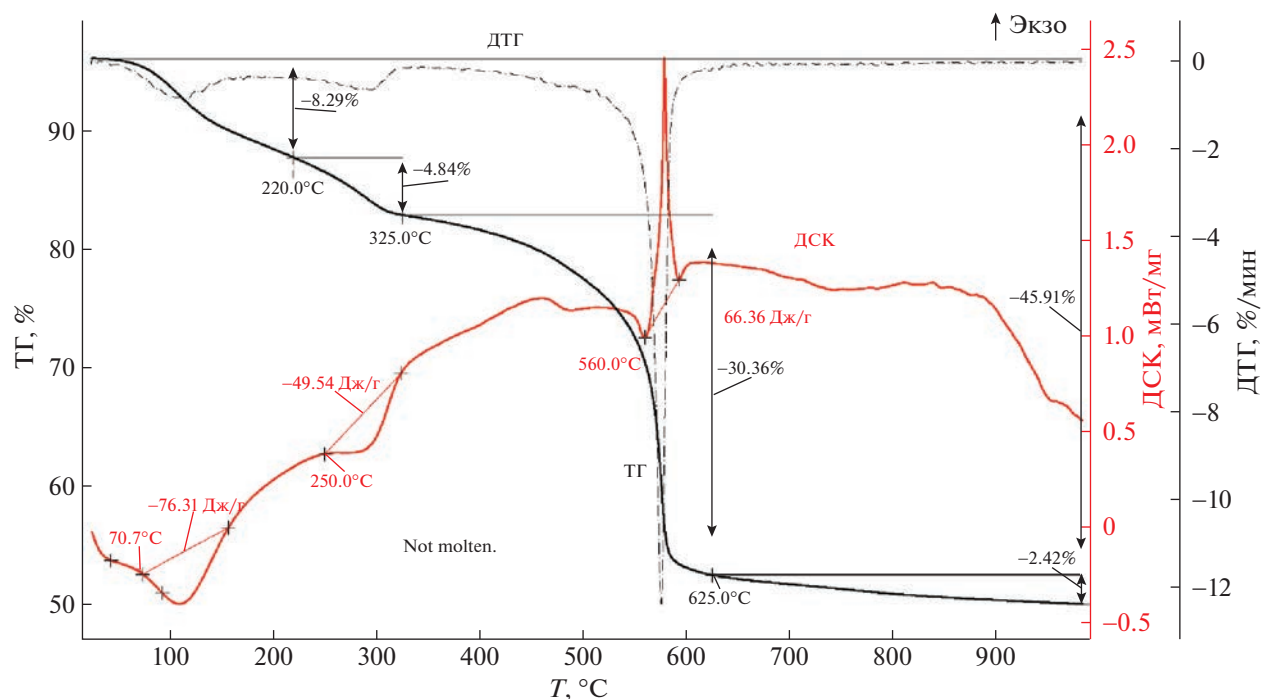


Рис. 6. Термограмма соединения **2** в аргоне.

мости от состава атмосферы — окислительной или инертной. Если полагать для **2** корректной формулу $\text{H}_4\text{Mg}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_8)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [13], то можно ожидать, при полном сохранении 20 атомов углерода от каждого ядра, остаток углерода

40.48 мас. %. Наблюдаемая масса углерода, рассчитываемая за вычетом наблюдаемой массы MgO , составляет $100 - 45.91 - 11.47 = 42.62$ мас. %, что свидетельствует в пользу того, что практически все ароматическое ядро без образования газо-

Таблица 3. Состав продуктов по данным рентгенофлуоресцентного анализа, ат. %

Материал	C	O	Mg	Br	Итого
2 исходный	71.41	24.62	3.38	0.56	100.00
2 после 200°C в вакууме	71.82	23.45	4.04	0.65	100.00
2 после 1000°C в аргоне	76.42	16.80	6.67	0.08	100.00

образных продуктов (CO , CO_2 , CH_4) остается в продукте. Покидают вещество преимущественно карбоксильные группы в виде углекислого и угарного газа, а также частично в виде воды (при взаимодействии с ароматическими протонами). Рамановский спектр образца **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне подтверждает разупорядоченный аморфный характер углеродного остатка.

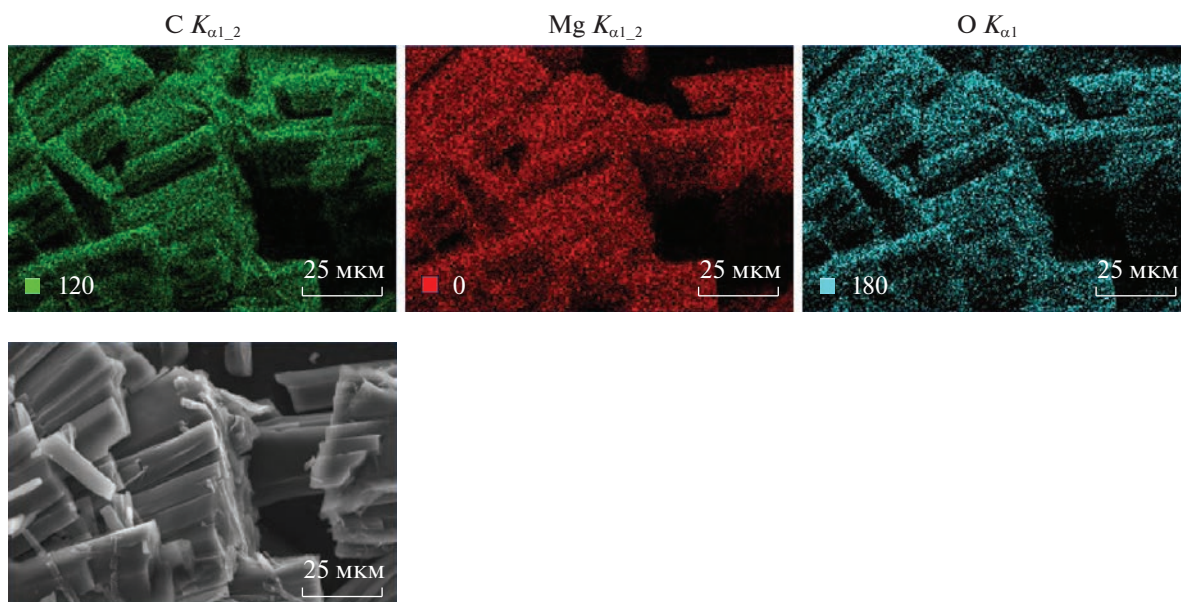
При нагревании **1** в аргоне форма иголок полностью сохраняется, без существенных искажений до 600°C (рис. 7), несмотря на потерю 26% массы.

На воздухе при нагревании до 1000°C как **1**, так и **2** окисляются до MgO , с сохранением формы иголок, но заметным их растрескиванием (рис. 8). После нагревания **2** до 1000°C в аргоне образуется нанокомпозит, состоящий из аморфной углеродной матрицы с наночастицами MgO размерами 20–80 нм (рис. 8а, 8б и 8в). Образец **2** после его нагревания до 500°C в аргоне сохраняет слоистую структуру (рис. 9), ожидаемую по результатам рентгенофазового анализа.

Композит MgO -углерод, полученный из соединения **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне был выдержан в течение недели в концентрированной соляной кислоте для удаления ок-

сида магния. Однако даже столь длительная выдержка привела к удалению приблизительно половины MgO , что подтвердил рентгенофазовый анализ. По-видимому, часть нанокристаллов MgO находятся в запечатанном состоянии внутри полугерметичных пор: при термолизе **2**, молекулы углекислого газа и воды из этих пор могли выйти, а гораздо более крупные гидратированные молекулы MgCl_2 – нет. После отмывания от кислоты и хлорида магния в дистиллированной воде, этот композит был просушен при 300°C в вакууме, после чего методом адсорбции азота (рис. 10) определена его удельная площадь поверхности, составившая 13.0 м²/г. Объем мезопор мал: 0.0197 см³/г, их характерный размер 2.39 нм, объем микропор еще меньше: 0.00247 см³/г, их характерный размер 1.10 нм.

Можно отметить, что при термолизе диангида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне при 1000°C также образуется рентгеноаморфный углеродный остаток. Максимальная скорость разложения наблюдается при столь высокой температуре как 612°C (рис. 11). Материал при этом не плавится, а теряет углекислый газ и воду. Остаточное содержание кислорода и водорода после окончания быстрого этапа (550–650°C) оказыва-

**Рис. 7.** Карты распределения элементов в материале **1** после нагревания до 600°C в аргоне.

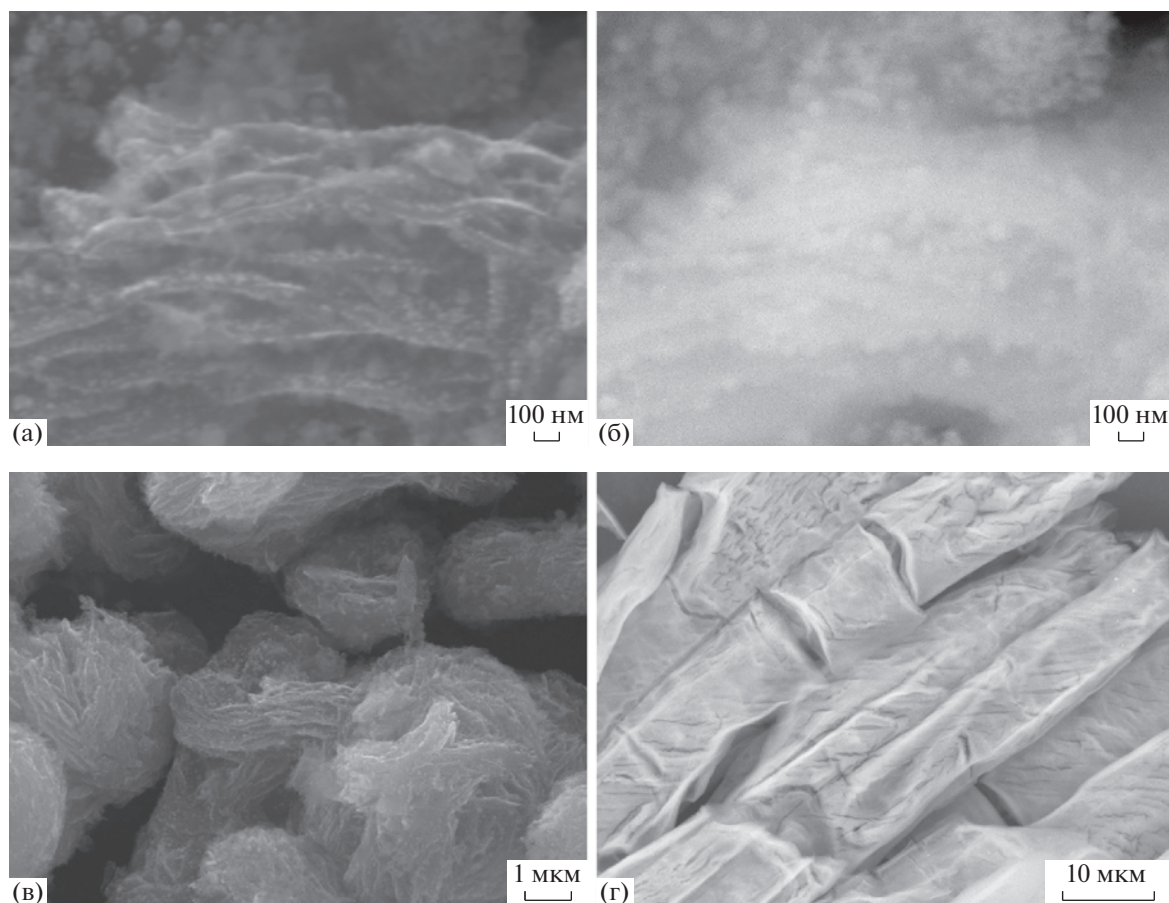


Рис. 8. Морфология продуктов термоллиза: а–в – нанокompозит, образовавшийся из соединения **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне, г – оксид магния, образовавшийся из соединения **1** после его нагревания до 1000°C на воздухе.

ется достаточно высоким, эти элементы продолжают покидать материал при еще более высоких температурах, вероятно, в форме H_2 , H_2O , CO и

CO_2 (суммарная потеря 8.50 мас. % в интервале 650–985°C). Количество остатка позволяет считать, что и в этом случае около 78% атомов углерода ароматического ядра переходят в аморфный углерод.

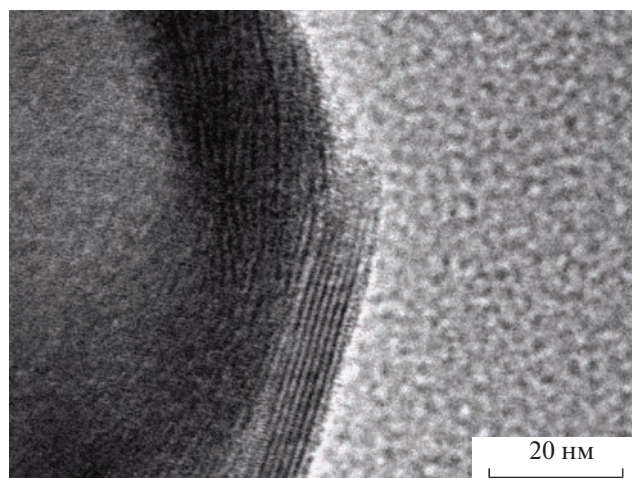


Рис. 9. Морфология образца **2** после его обезвоживания путем нагревания до 500°C в аргоне.

Проведенные ранее термогравиметрические исследования перилентетракарбоксилатов показали, что во всех случаях максимальная скорость разложения органического аниона находится в диапазоне 370–530°C: ~460°C для калия [15], ~530°C для магния, ~400°C для марганца, ~380°C для никеля, ~370°C для кобальта [13], ~380°C для марганца, ~400°C для кобальта, ~420°C для цинка [14], ~450°C для скандия [17].

Таким образом, исследованные два перилентетракарбоксилата магния позволяют судить об их слоистой структуре и о высокой термической устойчивости. Из их кристаллов при нагревании до 500°C удаляется лишь кристаллизационная вода (до 27 мас. %), которая способна быть ресорбирована с восстановлением исходной структуры кристаллогидрата. Столь высокая термическая устойчивость аниона мотивирует изучение пери-

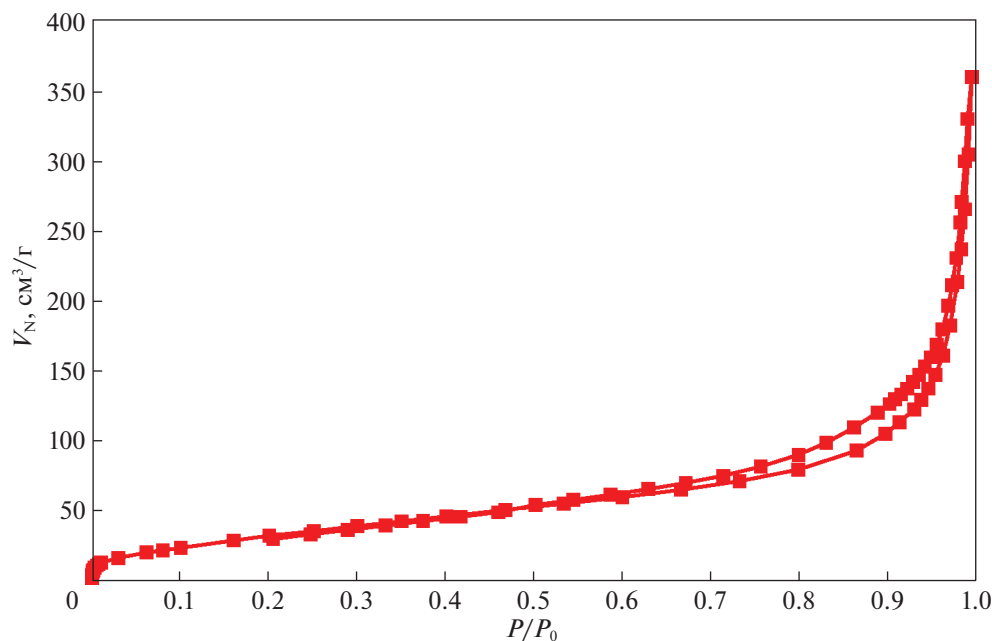


Рис. 10. Изотерма адсорбции азота на продукте термолитза, P – давление, V_N – объем адсорбированного азота.

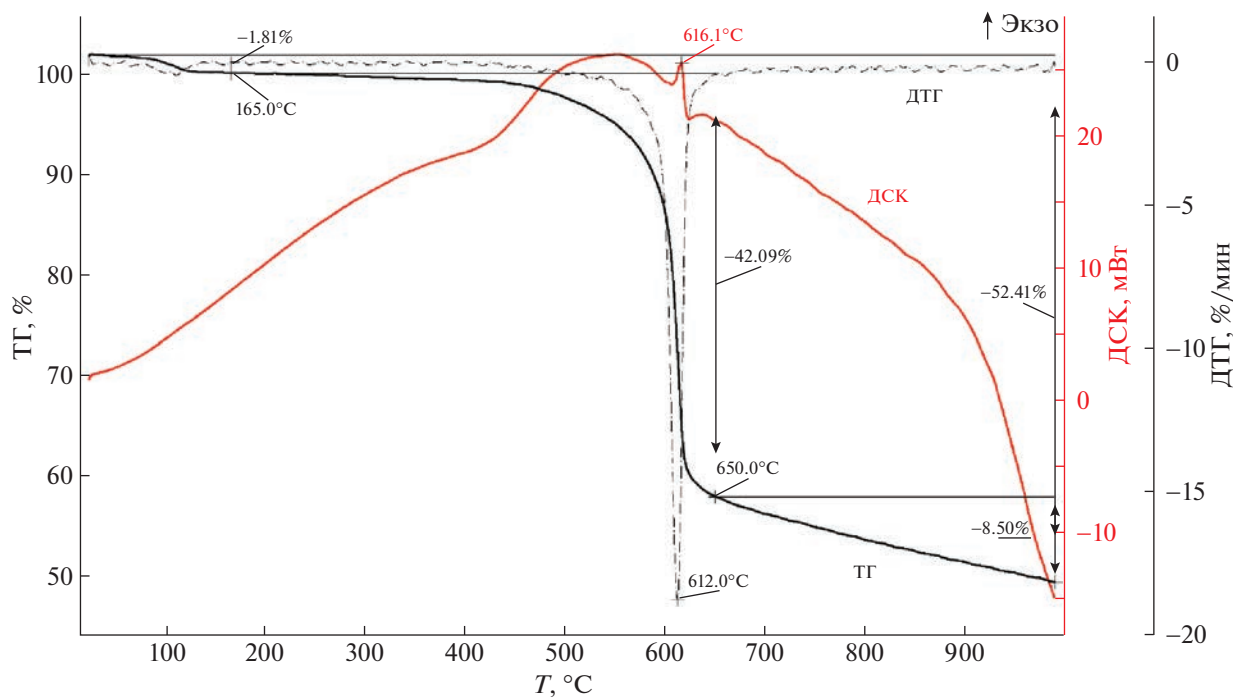


Рис. 11. Термограмма диангидрида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне.

лентетракарбоксилатов других металлов как основы металл-органических каркасов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Спектральный и термический анализы, микроскопические, дифракционные и адсорбционные исследования проводились в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов Л.М., Куделин А.И., Исаева В.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1763. <https://doi.org/10.1134/S004445371912015X>
2. Zulys A., Asrianti D., Gunlazuardi J. // The 8th International Conference of the Indonesian Chemical Society (ICICS) 2019. AIP Conf. Proc. 2019. V. 2243 (1):

020035.
<https://doi.org/10.1063/5.0005001>.
3. *Sondermann L., Jiang W., Shviro M. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 1241.
<https://doi.org/10.3390/molecules27041241>
4. *Sun X., Yu Q., Zhang F. et al.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 3840–3844.
<https://doi.org/10.1039/C5CY01716E>
5. *Adawiah A., Yudhi M.D.L., Zulys A.* // *J. Kimia Valensi*. 2021. V. 7 (2). P. 129.
<https://doi.org/10.15408/jkv.v7i2.22267>
6. *Mo F., Han Q., Chen M. et al.* // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 16244.
<https://doi.org/10.1039/D1NR03300J>
7. *Wu H.B., Lou X.W.* // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. P. 9252.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252>
8. *Полозов М.А., Найферт С.А., Полозова В.В. и др.* // *Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия*. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
<https://doi.org/10.14529/chem190204>
9. *Сактхидхаран Ч.П., Полозов М.А., Полозова В.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 7. С. 981.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720070250>
10. *Толстогузов Д.С., Жеребцов Д.А., Груба О.Н. и др.* // *Там же*. 2022. Т. 96. № 1. С. 101.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010241>
11. *Pierson H.O.* Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 399 с.
12. *Жеребцов Д.А., Найферт С.А., Полозов М.А. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 12. С. 1882.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721120232>
13. *Majumder M., Sheath P., Mardel J.I. et al.* // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 4647.
<https://doi.org/10.1021/cm301726k>
14. *Zhao J., Li M., Sun J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 3163.
<https://doi.org/10.1002/chem.201103415>
15. *Sikdar N., Dutta D., Haldar R. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. 25. P. 13622.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04347>
16. *Huang M., Schilde U., Kumke M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. 11. P. 3700–3707.
<https://doi.org/10.1021/ja906667x>
17. *Ronfeldt P., Reinsch H., Poschmann M.P.M. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. 7. P. 4686–4694.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00478>
18. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.