

УДК 546.863'161

## ГИДРОЛИЗ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

© 2007 Н.М. Лапташ, Е.В. Ковалева\*, А.А. Машковский,  
А.Ю. Белолицев, Л.А. Земнухова*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 14 февраля 2007 г.*

Методами колебательной и ЯМР  $^{17}\text{O}$  спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами исследован процесс гидролиза фторидных соединений сурьмы(III). Гидролитическое разложение  $\text{SbF}_3$  и  $[\text{SbF}_4]^-$  сопровождается олигомеризацией с образованием реберно- и вершинно-связанных димеров ( $[\text{Sb}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sb}_2\text{OF}_8]^{4-}$ ) и тримеров ( $[\text{Sb}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Sb}_3\text{OF}_9]^{2-}$ ) с мостиковыми атомами кислорода. Гидролиз  $[\text{SbF}_4]^-$  характеризуется также наличием в растворе дискретного иона  $[\text{SbF}_5]^{2-}$ , наименее подверженного гидролизу; возможно только частичное изоморфное замещение фторид-иона на гидроксид, что отражается на составе выделяемых из фторидного водного раствора кристаллов  $\text{K}_2\text{Sb}(\text{OH})_x\text{F}_{5-x}$  ( $x = 0,3$ ).

**Ключевые слова:** трифторид сурьмы, фтороантимонаты(III), гидролиз, олигомеризация, колебательные спектры, ЯМР  $^{17}\text{O}$ , квантовая химия.

## ВВЕДЕНИЕ

Фторидные соединения сурьмы(III) представляют интерес в связи со способностью оказывать биологическое воздействие на различные организмы. Их цитотоксические свойства описаны в [1]. Отмечается, что токсичность водных растворов комплексных соединений сурьмы ниже, чем раствора  $\text{SbF}_3$ , что, по-видимому, связано с различием в характере процессов гидролиза этих соединений. Согласно [2],  $\text{SbF}_3$  в водных растворах подвергается гидролизу. В работе Буслаева и Пешкова [3] на основании одинакового изменения химического сдвига ( $\delta$ )  $\text{SbF}_3$  в водном и спиртовом растворах сделан вывод о незначительном его гидролизе и высказано предположение о возможности существования различных по составу фторидных форм  $\text{Sb}(\text{III})$ , но каких именно (за исключением дискретного  $[\text{SbF}_4]^-$ ), не указывается.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов гидролиза фторидных соединений  $\text{Sb}(\text{III})$  с разным соотношением  $\text{Sb}:\text{F}$ , а именно:  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{MSbF}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) и  $\text{K}_2\text{SbF}_5$  с целью определения состава комплексных форм в их водных растворах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические образцы  $\text{SbF}_3$  (ч.д.а.) и комплексных соединений  $\text{NaSbF}_4$ ,  $\text{KSbF}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{SbF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SbF}_5$ , полученных из водных растворов  $\text{SbF}_3$  и  $\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ), взятых в стехиометрических количествах, аналогично [4].

ИК спектры образцов фторидных соединений сурьмы(III) и их водных растворов в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре регистрировали с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21. Съемку растворов проводили в кювете  $\text{KrS}$  толщиной  $0,0024\text{ см}$ . ИК спектр  $\text{K}_2\text{SbF}_5$  снят с образца пластинчатых кристаллов этого соединения, спрессованных в таблетку диаметром  $0,3\text{ см}$ . Спектры КР получены в диапазоне  $70\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  в об-

---

\* E-mail: ev\_kovalyova@mail.ru

ратном рассеянии на Фурье-Раман спектрометре RFS100/S. В качестве источника возбуждения использовали излучение Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм и мощностью 350 мВт.

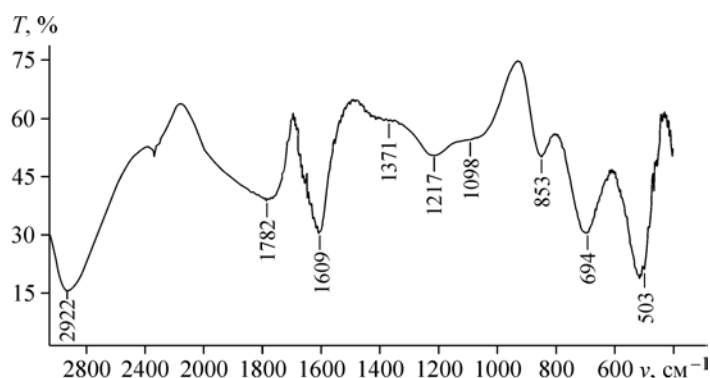
Спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  снимали на спектрометре MSL-400 Bruker на частоте ЯМР 54,24 МГц с частотой накопления 45 Гц при температуре 298—268 К на природном содержании изотопа.

Квантовохимические расчеты были выполнены с помощью программы GAUSSIAN-03 в стандартном базисе LanL2DZ [5], который в случае фторидных комплексов сурьмы(III) наиболее точно воспроизводит экспериментальные колебательные спектры. Расчет  $\text{SbF}_5^{2-}$  в форме квадратной пирамиды дает оптимальное короткое расстояние  $\text{Sb}-\text{F}$  1,94 Å и соответствующее ему валентное колебание ( $A_1$ ) при  $574\text{ см}^{-1}$ , что вполне согласуется с экспериментом (1,93 Å и  $556\text{ см}^{-1}$  соответственно для кристаллического  $\text{K}_2\text{SbF}_5$ ). В базисе 321G, расширенном поляризационными слэтеровскими  $d$ -функциями сурьмы, эта частота повышается до  $668\text{ см}^{-1}$ , что далеко от эксперимента. Был произведен расчет возможных оксофторидных кластеров  $\text{Sb(III)}$ , моделирующих соответствующие комплексы в растворе: димеров  $[\text{Sb}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sb}_2\text{OF}_8]^{4-}$  и тримеров  $[\text{Sb}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Sb}_3\text{OF}_9]^{2-}$ . Димер с реберным связыванием полиэдров сурьмы реализуется только при КЧ (Sb) 4. Расчет  $[\text{Sb}_2\text{OF}_8]^{4-}$  проводили в окружении четырех атомов натрия для компенсации высокого заряда кластера.

Измерения pH растворов фторидных соединений  $\text{Sb(III)}$  проводили с помощью иономера И-500 в режиме термокомпенсации при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0,02$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

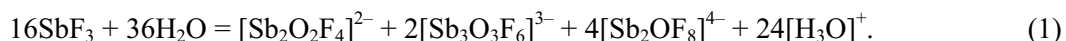
Трифторид сурьмы  $\text{SbF}_3$  чрезвычайно хорошо растворим в воде (492,4 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) [2]; pH 4 М раствора этой соли равен 1,40, что свидетельствует о ее сильном гидролитическом разложении. На рис. 1 представлен ИК спектр 4 М раствора  $\text{SbF}_3$ . О наличии ионов гидроксония в растворе свидетельствует широкая полоса с минимумом при  $1782\text{ см}^{-1}$ , отвечающая деформационным колебаниям этого иона (именно эта полоса поглощения, лежащая на 50—100  $\text{см}^{-1}$  выше полосы поглощения воды, обычно используется в качестве аналитического признака наличия иона гидроксония [6]; однако, как известно, в водных растворах кислот устойчивым сольватом протона является ион  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , для которого эта частота составляет  $1710\text{ см}^{-1}$  [7]). Кислая реакция среды при гидролизе (основной гидролиз)  $\text{SbF}_3$  предполагает образование в ее растворе оксопроизводных форм. Действительно, спектр ЯМР  $^{17}\text{O}$  исследуемого раствора, который удалось проявить с добавлением  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при 268 К, содержит одиночный широкий сигнал (рис. 2) при  $\delta = 258$  м.д. (при этом линия  $\text{H}_2\text{O}$  смещена в высокочастотную область из-за кислотности раствора). Следует отметить, что в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  водных растворов многочисленных фторидных соединений ( $\text{SbF}_3$ ,  $[\text{Sb}_3\text{F}_{10}]$ ,  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ ,  $[\text{Sb}_4\text{F}_{15}]^{3-}$ ,  $[\text{SbF}_4]^-$ ,  $[\text{SbF}_5]^{2-}$ ) также фиксируется один сигнал, химический сдвиг которого закономерно зависит от соотношения  $\text{Sb}:\text{F}$ , а его величина варьируется в довольно узком интервале  $-73,3 \div -85,4$  м.д. относительно  $\text{CFCl}_3$  [8]. На основании сравнения значений химического сдвига в указанном выше ряду авторы [8] делают заключение о различном составе фторидных комплексов  $\text{Sb(III)}$  в растворах исходных комплексов без указания на конкретные формы.



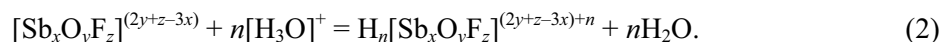
Твердым продуктом гидролиза  $\text{SbF}_3$  является мелкокристаллический оксофторид  $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ . Выполнены структурные исследования двух его модификаций —  $\alpha$  и  $\beta$  [9]. Основу обеих структур составляют димерные фрагменты реберно- или вершинносвязанных полиэдров сурьмы

Рис. 1. ИК спектр 4 М водного раствора  $\text{SbF}_3$  при комнатной температуре

$SbX_4E$  ( $X = O, F$ ;  $E$  — свободная электронная пара атома сурьмы). В  $\beta-Sb_3O_2F_5$  обнаружен полиэдр  $SbX_5E$  (далее используем КЧ сурьмы без упоминания об электронной паре). Важно отметить, что все атомы кислорода в структурах оксофторида являются мостиковыми. Чтобы определиться с составом олигомеров в растворе, были проведены квантовохимические расчеты оптимальных геометрий и колебательных спектров наиболее вероятных (исходя из структурных данных оксофторидов) комплексов (кластеров) сурьмы:  $[Sb_2O_2F_4]^{2-}$ ,  $[Sb_2OF_8]^{4-}$ ,  $[Sb_3O_3F_6]^{3-}$  и  $[Sb_3OF_9]^{2-}$ , представленных на рис. 3. Расстояния сурьма—лиганд в них вполне соответствуют таковым в структурах оксофторида ( $Sb-F$  1,90—2,10;  $Sb-O$  1,97—2,28 Å). Экспериментальный КР спектр 4 М раствора  $SbF_3$  воспроизведен на рис. 4 (кривая 2). Легко заметить, что в этом спектре отсутствуют полосы в области 700—900  $cm^{-1}$ , в то время как в экспериментальном ИК спектре (см. рис. 1) имеется полоса средней интенсивности при 852  $cm^{-1}$ . Расчеты показывают, что O-мостиковые колебания вершинно связанных полиэдров сурьмы в димерах проявляются в ИК спектрах и отсутствуют в КР (см. рис. 3, б), в то время как O-мостиковые колебания реберно связанных полиэдров сурьмы активны как в ИК, так и в КР спектрах (см. рис. 3, а). С учетом сказанного можно сделать вывод, что в водном растворе  $SbF_3$  присутствуют димеры  $[Sb_2O_2F_4]^{2-}$ ,  $[Sb_2OF_8]^{4-}$ . Следует отметить, что частоты асимметричных валентных колебаний  $\nu_{as}$  ( $Sb-O-Sb$ ) и  $\nu_{as}$  ( $Sb-O_2-Sb$ ) довольно хорошо совпадают с рассчитанными, а теоретическое симметричное колебание  $\nu_s$  ( $Sb-O_2-Sb$ ) на 100  $cm^{-1}$  выше наблюдаемого максимума при 580  $cm^{-1}$  (см. рис. 4). Это означает, что в растворе присутствует, по крайней мере, еще одна форма, в которой симметричное колебание мостиковых атомов кислорода должно лежать ниже этого значения. Логично, что этому варианту соответствует циклический тример с тремя мостиковыми атомами кислорода (см. рис. 3, в), тогда суперпозиция его КР спектра и КР спектра реберного димера (см. рис. 3, а) и приводит к реально наблюдаемому максимуму. Таким образом, процесс гидролиза  $SbF_3$  можно выразить следующим уравнением:



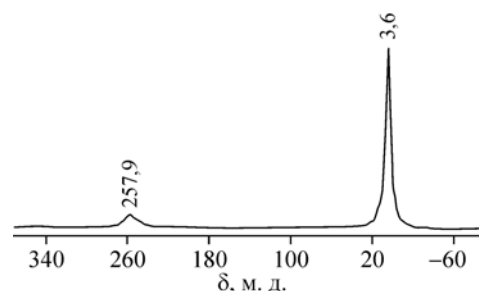
Измеренные значения pH растворов  $SbF_3$  (1,40 для 4 М, 1,97 для 1 М и 2,51 для 0,1 М) означают, что в указанных растворах существует равновесие типа



В пользу образования оксофторосурьмяных кислот свидетельствуют также  $\nu(OH)$  в области 2920  $cm^{-1}$  и несколько минимумов в области 1000—1400  $cm^{-1}$  (см. рис. 1), которые можно связать с динамикой водородной связи во фрагментах  $O \cdots H \cdots O$  и  $O \cdots H \cdots F$ . Из полученных данных, однако, затруднительно оценить соотношение (и, возможно, даже число) предполагаемых форм. На кривых калориметрического титрования водного раствора  $SbF_3$  раствором фторида калия [10] обнаружены, по крайней мере, три точки перегиба, которые авторы связали с образованием в растворе  $[Sb_2F_7]^-$ ,  $[SbF_4]^-$  и  $[SbF_5]^{2-}$ , основываясь только на составе твердых фаз, выделенных в этих точках. В работе [3] также указывается на образование дискретного иона  $[SbF_4]^-$ . Основанием для такого заключения послужило наличие минимума на кривой зависимости химического сдвига сигнала ЯМР  $^{19}F$  от соотношения  $NH_4(K)F:SbF_3$ , равного 1:1.

Следует отметить, что водные растворы и  $NaSbF_4$ , и  $KSbF_4$ , и  $NH_4SbF_4$  имеют кислую реакцию, что однозначно свидетельствует о гидролизе  $[SbF_4]^-$ . Наиболее растворим  $NH_4SbF_4$ , КР спектр его 2М водного раствора представлен на рис. 4 (кривая 1). Обращает на себя внимание, что спектры растворов  $SbF_3$  и  $NH_4SbF_4$  похожи; наиболее интенсивная полоса в области 580  $cm^{-1}$  уширена и слегка смещена в низкочастотную область в последнем случае, а в области 620—650  $cm^{-1}$  имеется плечо. Все это вполне согласуется с КР спектром тримера с тройным кислородным мостиком  $[Sb_3OF_9]^{2-}$  (см. рис. 3, в). Существенное отличие ука-

Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{17}O$  водно-спиртового раствора  $SbF_3$  при 268 К



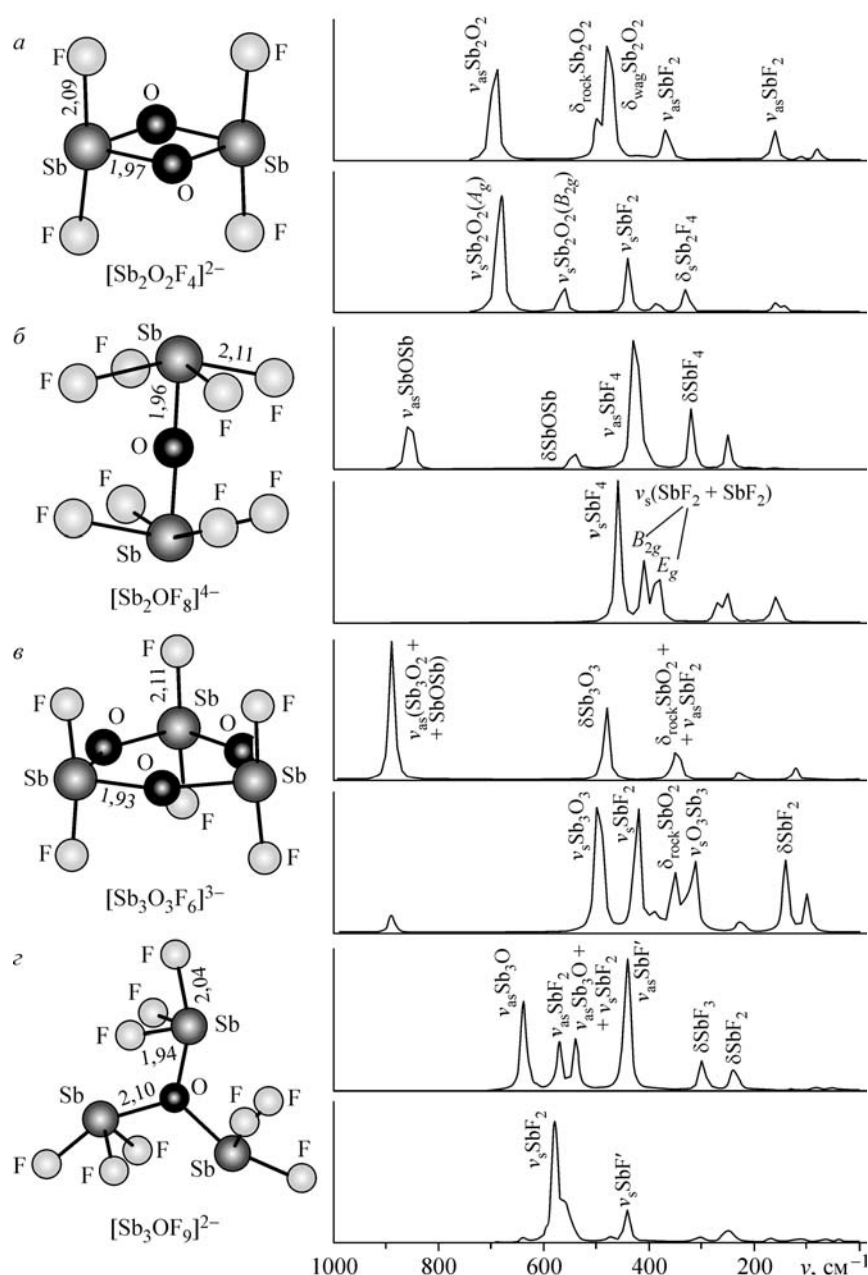
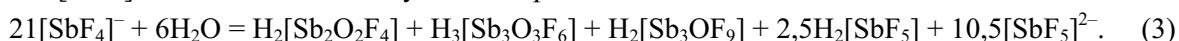


Рис. 3. Оптимальная геометрия и теоретические колебательные спектры оксофторокластеров сурьмы(III), моделирующих наличие возможных олигомеров в растворе исходных соединений

занных спектров состоит в наличии широкой полосы в области  $350\text{--}450\text{ см}^{-1}$  в случае раствора  $[\text{SbF}_4]^-$  с максимумами при  $426$  и  $386\text{ см}^{-1}$ , которые согласно [11] можно отнести к  $\nu_2(A_1)$  и  $\nu_7(E)$  дискретного иона  $[\text{SbF}_3]^{2-}$ . Наиболее интенсивное валентное колебание  $\nu_1(A_1)$  этого иона при  $560\text{ см}^{-1}$  как раз попадает в область мостиковых колебаний  $\text{Sb—O—Sb}$ , что и приводит к вышеуказанному уширению полосы при  $580\text{ см}^{-1}$ . С учетом выявленных форм уравнение гидролиза  $[\text{SbF}_4]^-$  можно описать следующим образом:



Разумеется, это только схема, определить реальное соотношение форм, как и в первом случае, затруднительно.

Кристаллические структуры  $\text{SbF}_3$  и  $\text{KSbF}_4$  содержат группы  $\text{SbF}_3$  с короткими ( $1,92\text{--}1,98\text{ \AA}$ ) и длинными ( $2,61$  и  $2,21\text{--}2,26\text{ \AA}$  соответственно) связями  $\text{Sb—F}$  [12]. В полиэдрах сурьмы  $\text{SbF}_4$ , образующих структуру  $\text{NH}_4\text{SbF}_4$  [13], три расстояния  $\text{Sb—F}$  короткие

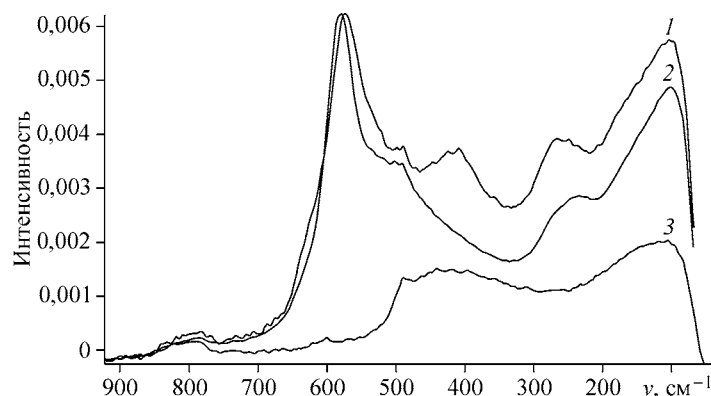
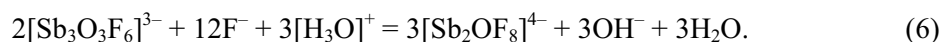
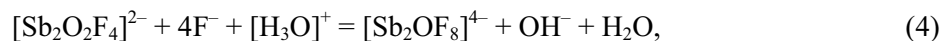


Рис. 4. КР спектры 2М водного раствора  $\text{NH}_4\text{SbF}_4$  (1), 4М водного раствора  $\text{SbF}_3$  (2),  $\text{H}_2\text{O}$  (3) при комнатной температуре

(1,93—1,97 Å), четвертое более длинное (2,18 Å). Мостиковыми атомами фтора на расстоянии  $\text{Sb—F}$  2,45 и 2,66 Å полиэдры объединяются в зигзагообразные цепи  $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$ . Вероятнее всего, при взаимодействии с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  длинные мостиковые связи рвутся, их место занимают гидроксид-ионы (с выделением протонов). При участии протонов происходит быстрая конденсация гидроксидсодержащих форм сурьмы с образованием олигомеров (в первую очередь, димеров и тримеров) через оксидные мостики. По-видимому, более сильный гидролиз  $\text{SbF}_3$  (существенно более низкий pH раствора) по сравнению со  $[\text{SbF}_4]^-$  (pH 0,1 М раствора  $\text{KSbF}_4$  3,90) обеспечивается наличием в первом более длинных мостиковых связей и большим их числом. Возможность существования в водном растворе дискретного  $[\text{SbF}_4]^-$ , на которую указано в [3, 10], представляется маловероятной. Отмеченные же авторами [3] закономерности изменения химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  при исследовании комплексообразования в растворе  $\text{SbF}_3$  можно объяснить наличием обнаруженных нами оксофтороформ следующим образом.

1. С уменьшением концентрации  $\text{SbF}_3$  в растворе химический сдвиг сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  смещается в сильное поле (низкочастотную область спектра). Дело не только в простом уменьшении концентрации ионов водорода с уменьшением исходной концентрации  $\text{SbF}_3$ , но и в более глубоком гидролизе с образованием большего количества мостиковых О-связей на один атом сурьмы, что ведет к ослаблению связи  $\text{Sb—F}$  и, следовательно, к понижению частоты сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

2. Добавление  $\text{F}^-$  к раствору  $\text{SbF}_3$  вызывает сдвиг сигнала водного раствора  $\text{SbF}_3$  в слабое поле (в высокочастотную область спектра). При соотношении  $\text{F}^-:\text{SbF}_3 = 1:1$  кривая титрования проходит через минимум. Скорее всего, с добавлением  $\text{F}^-$  происходит разрыв реберных мостиковых связей или раскрытие циклического тримера с образованием оксофторидных форм с вершинными мостиками:



Частота валентных колебаний  $\text{Sb—F}$  вершинносвязанных форм лежит выше таковых в реберносвязанных димерах, что подтверждается расчетами. Эта закономерность коррелирует со сдвигом сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  в высокочастотную область при переходе от реберносвязанных к вершинносвязанным формам.

3. При добавлении  $\text{HF}$  к  $\text{SbF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  минимума на кривой титрования не обнаружено, а повышение концентрации кислоты ведет к сдвигу сигнала в низкочастотную область (сильное поле), что означает ослабление связи  $\text{Sb—F}$  в результате большей степени олигомеризации (увеличения числа кислородных мостиков на один атом сурьмы):

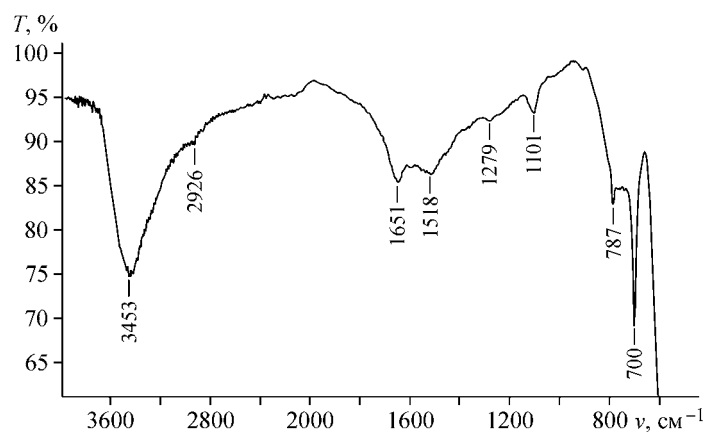
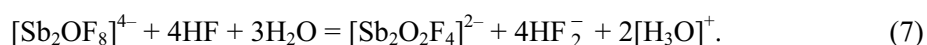
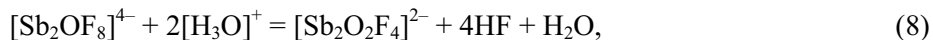


Рис. 5. ИК спектр кристаллов  $K_2Sb(OH)_x F_{5-x}$  ( $x = 0,3$ )



Возможный обмен между  $[Sb_2O_2F_4]^{2-}$  и  $HF_2^-$  также приводит к сдвигу сигнала в низкочастотную область.

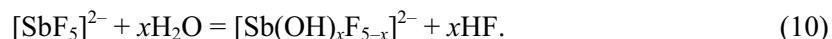
4. Добавление KCl или  $NH_4Cl$  к водному раствору  $SbF_3$  практически не меняет картину (незначительное изменение химического сдвига). KCl имеет нейтральную реакцию, а гидролиз  $NH_4Cl$  ( $NH_4^+ + 2H_2O = NH_4OH + [H_3O]^+$ ) подавлен присутствием ионов гидроксония в растворе  $SbF_3$ . Более резкое смещение химического сдвига в низкочастотную область в системе HCl— $SbF_3$ — $H_2O$  объясняется простым смещением равновесия в системе  $SbF_3$ — $H_2O$  в сторону образования форм с большим содержанием мостиковых атомов кислорода:



вместо



Бесспорным остается вывод авторов [3] о быстром обмене различных форм сурьмы(III) из-за малого времени их жизни, который связывается ими со способностью сурьмы легко менять свое координационное число. Действительно, единичные сигналы ЯМР  $^{19}F$  и  $^{17}O$  водного раствора  $SbF_3$  полностью подтверждают это заключение. Следует отметить, что  $K_2SbF_5$ , состоящий из дискретных полиэдров  $SbF_5$  с максимальным КЧ, наименее подвержен гидролизу. Состав кристаллов, выделенных из фторидного водного раствора этой соли, соответствует  $K_2Sb(OH)_x F_{5-x}$  ( $x = 0,3$ ). В ИК спектре этого комплекса (рис. 5) присутствует широкая полоса поглощения при  $3450\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию гидроксид-иона, участвующему в водородной связи  $O—H \cdots F$  ( $\nu_{OH}$  свободного гидроксида лежит в области  $3600\text{ см}^{-1}$ ). Наблюдаются также довольно узкие полосы в области  $700—800\text{ см}^{-1}$ , отвечающие, по нашему мнению, поперечным колебаниям протона тройной системы  $O—H \cdots F$ . Таким образом, гидролиз  $[SbF_5]^{2-}$  связан с изоморфным замещением фторид-иона на гидроксид:



По этому же типу протекает гидролиз пентафторида сурьмы  $SbF_5$ , описанный в [14].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, гидролитическое разложение как  $SbF_3$ , так и фтороантимонатов(III) сопровождается олигомеризацией с образованием оксофторидных форм с мостиковыми атомами кислорода. На основании данных ИК и КР спектроскопии с привлечением квантовохимических расчетов сделано предположение о составе этих форм. В состоянии равновесия сосуществуют реберно- и вершинно-связанные димеры и тримеры  $Sb(III)$  с КЧ, равными 4 и 5. Частоты колебаний связей

Sb—F хорошо коррелируют с частотой сдвига сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  водных растворов исследуемых соединений. Быстрые в шкале ЯМР обменные процессы приводят к наблюдению единичных сигналов на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{17}\text{O}$ . Гидролиз  $\text{SbF}_3$  и  $[\text{SbF}_4]^-$  сопровождается образованием оксофтороформ с меньшим и бóльшим содержанием фтора по сравнению с исходным соединением (по типу диспропорционирования). Эту же закономерность наблюдали в случае гидролиза  $\text{TiF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{TiO}_x\text{F}_{5-2x}$  [ 15 ]. Полученные данные свидетельствуют, что мостиковые связи Sb—O—Sb в спектрах ЯМР  $^{17}\text{O}$  лежат в области 250 ppm. Наблюдение сигнала ЯМР  $^{17}\text{O}$  от ионов гидроксония в области 95—100 ppm при исследовании гидролиза  $\text{AsF}_5$  [ 14 ], видимо, следует отнести к другому продукту гидролиза этого соединения.

По-видимому, более высокое токсическое действие  $\text{SbF}_3$  по сравнению с фтороантимонатами(III) обуславливается сильно кислой реакцией ее водных растворов.

Авторы выносят благодарность М.А. Федотову за съемку спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$ , В.А. Давыдову и В.И. Костину за съемку ИК спектра кристаллов  $\text{K}_2\text{SbF}_5$  и КР спектров водных растворов фторидных соединений сурьмы, Е.В. Пашниной за измерения рН водных растворов фторидных соединений Sb(III) и Т.Т. Хмельницкой за помощь в оформлении рисунков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2004106811 // Л.А. Земнухова, Е.В. Ковалева, В.А. Мамонтова, Г.А. Федорищева от 21.11.06.
2. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956.
3. Буслаев Ю.А., Пешков В.В. // Журн. неорган. химии. – 1973. – **18**, № 6. – С. 1523 – 1526.
4. Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. // Координац. химия. – 1975. – **1**, № 4. – С. 477 – 481.
5. Frish M.J., Trucks G.M., Schlegel H.B. et al. // Gaussian-03, Revision B. 03. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
6. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
7. Водородная связь / Под ред. В.Д. Соколова. – М.: Наука, 1981.
8. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Коньшин В.В. // Координац. химия. – 2002. – **28**, № 11. – С. 809 – 811.
9. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А. // Там же. – 2004. – **30**, № 8. – С. 1 – 8.
10. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Лебедева Н.Ш., Федорищева Г.А. // Там же. – 2005. – **31**, № 3. – С. 168 – 171.
11. Adams C.J., Downs A.J. // J. Chem. Soc. (A). – 1971. – Р. 1534 – 1542.
12. Удовенко А.А., Волкова Л.М. // Координац. химия. – 1981. – **7**, № 12. – С. 1763 – 1813.
13. Овчинников В.Е., Удовенко А.А., Соловьева Л.П. и др. // Там же. – 1982. – **8**, № 5. – С. 697 – 701.
14. Ильин Е.Г., Зозулин А.Н., Буслаев Ю.А. // Доклады АН. – 2002. – **384**, № 3. – С. 355 – 358.
15. Лапташ Н.М., Федотов М.А., Масленникова И.Г. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 77 – 85.