

УДК 546.77:546.131:546.151

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{7,22}\text{I}_{0,78})\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_9\text{O}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,66}\text{I}_{1,34})\text{Cl}_6]$ И $(\text{H}_5\text{O}_2)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,36}\text{I}_{1,64})\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: РЕЗКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В УПАКОВКЕ ПРИ НЕБОЛЬШИХ ИЗМЕНЕНИЯХ СОСТАВА КЛАСТЕРНЫХ ЯДЕР© 2011 М.Н. Соколов^{1*}, М.А. Михайлов², А.В. Вировец¹, В.П. Федин¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 15 февраля 2010 г.

Определены кристаллические структуры трех новых иодидно-хлоридных кластерных комплексов молибдена(II) состава $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{7,22}\text{I}_{0,78})\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_9\text{O}_4)_2 \times [(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,66}\text{I}_{1,34})\text{Cl}_6]$ (**2**) и $(\text{H}_5\text{O}_2)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,36}\text{I}_{1,64})\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), анионы в которых содержат в своем составе кластерные ядра $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Hal})_8\}^{4+}$ (Hal = Cl, I). Атомы иода в кристаллах разупорядочены по нескольким μ_3 -позициям. По данным масс-спектрометрии соединения представляют собой твердые растворы кислот на основе $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$. Показано, что небольшое изменение содержания иода приводит к изменению состава гидроксониевых катионов, строения сетки водородных связей и к смене структурного типа, однако во всех случаях кластерные анионы упакованы по мотивам ГЦК (**1**, **3**) или ГПУ (**2**).

Ключевые слова: молибден, иод, хлор, кластеры, рентгеноструктурный анализ, топология упаковок, масс-спектры.

В шестиядерных кластерах молибдена(II) 8 мостиковых галогенидных (или халькогенидных) лигандов координированы по μ_3 -типу к треугольным граням октаэдра. В соответствии с этим дигалогениды MoX_2 и WX_2 являются слоистыми полимерами, описываемыми кристаллохимической формулой $[\text{M}_6(\mu_3\text{-X})_8\text{X}_2\text{X}_{4/2}]$ [1], которые могут быть легко переведены в анионные комплексы $[(\text{M}_6\text{X}_8)\text{X}_6]^{2-}$. При этом возможно замещение всех шести терминальных галогенидных лигандов с образованием смешанных по галогену комплексов $[(\text{M}_6\text{X}_8)\text{X}'_6]^{2-}$, где X и X' — атомы галогена разной природы (M = Mo, W; X = Cl, Br, I; X' = F, Cl, Br, I). Такие комплексы были подробно изучены методом ЯМР на ядрах ^{183}W , ^{95}Mo , ^{19}F [1, 2]. Мостиковые атомы галогена в реакциях замещения гораздо более инертны, хотя удалось показать, что полное замещение хлорида на бромид протекает с большим трудом, и продукты, принимавшиеся ранее за чистые производные $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$, содержат значительные примеси кластеров $\{\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Cl}_2\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{Cl}\}^{4+}$ [3]. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и кристаллической структуре трех иодидно-хлоридных октаэдрических комплексов молибдена(II), $(\text{H}_7\text{O}_3)_2 \times [(\text{Mo}_6\text{Cl}_{7,22}\text{I}_{0,78})\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_9\text{O}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,66}\text{I}_{1,34})\text{Cl}_6]$ (**2**) и $(\text{H}_5\text{O}_2)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,36}\text{I}_{1,64})\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), в структуре которых присутствуют новые кластерные ядра $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$.

* E-mail: caesar@niic.nsc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный $\text{Mo}_6\text{Te}_5\text{I}_3$ получен в виде черного порошка отжигом смеси простых веществ (Mo, Te, I₂) в запаянной ампуле в мольном соотношении 6:5:1,5 при 400 °С в течение 48 ч и затем при 900 °С в течение еще 24 ч [4]. Через суспензию 2,0 г $\text{Mo}_6\text{Te}_5\text{I}_3$ в 30 мл сухого ацетонитрила пропустили быстрый ток сухого хлора до насыщения растворителя и оставили затем перемешиваться в закрытой колбе 1 день. За это время окраска твердого вещества изменилась с серой на желтую. Осадок был отфильтрован и растворен в горячей соляной кислоте. Горячий раствор был профильтрован и оставлен для кристаллизации на несколько дней в закрытой колбе. В результате выделился оранжевый осадок, из которого вручную были выделены кристаллы трех типов, отличающиеся оттенками оранжевой окраски и габитусом, состав и строение которых были установлены методом РСА.

Электроспрей масс-спектры получали на приборе Quattro LC (Micromass, Manchester, UK). В качестве газа-осушителя и рабочего газа использовали азот со скоростью потока 400 и 80 л/ч соответственно. Растворы образцов впрыскивали через шприцевой насос со скоростью 6 мкл/мин. Капиллярное напряжение 3,5 кВ, напряжение в камере варьировали от –10 до –60 В. Состав каждого пика определяли сравнением рассчитанной и экспериментальной изотопной картины, используя программу MassLynx 3.5 [5].

Строение соединений **1—3** установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [7]. Атомы водорода гидроксониевых катионов и молекул воды были найдены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. Кристаллографические характеристики комплексов и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Файлы CIF, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в Банке данных по структурам неорганических соединений (ICSD, <http://www.fiz-karlsruhe.de>) под номерами 421496 (**1**), 421497 (**2**), 421495 (**3**), откуда могут быть свободно получены по письменному запросу по адресу Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, либо по факсу +49-(0)7247/808-666 с указанием депозитарного кода.

Топологию упаковок анализировали с помощью комплекса программ TOPOS 4.0 Professional по методикам, описанным в [8]. Для обозначения трехмерных сеток используются трехбуквенные коды, предложенные в [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По литературным данным, реакция хлорирования Mo_6Te_8 хлором в ацетонитриле является удобным методом получения $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ и производных от него кластерных комплексов $\{\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl}_8)\}^{4+}$. Реакция, по сути, сводится к замещению мостиковых атомов теллура на хлор (с одновременным *восстановлением* атомов молибдена кластерного ядра) и протекает при комнатной температуре. Эксперименты с изотопами показали, что сам кластер Mo_6 в этих условиях сохраняется [6]. Мы предположили, что свойство мостиковых атомов теллура замещаться на хлор в мягких условиях можно использовать для получения смешанных кластеров и с этой целью исследовали реакцию теллуриодида $\text{Mo}_6\text{Te}_5\text{I}_3$ со структурой, аналогичной Mo_6Te_8 [4], с хлором в аналогичных условиях. Предполагалось, что селективное замещение теллура на хлор приведет к кластеру $\{\text{Mo}_6\text{Cl}_5\text{I}_3\}^{4+}$ в качестве единственного продукта. При проведении реакции с последующей перекристаллизацией продукта из концентрированной соляной кислоты получена смесь трех оранжевых кристаллических фаз, отличающихся формой кристаллов. По данным рентгеноструктурного анализа они представляют собой $(\text{H}_7\text{O}_3)_2 \times$

Кристаллографические характеристики и детали экспериментов

Параметры	1	2	3
Депозитарный код	421496	421497	421495
Формула	$\text{H}_{20}\text{Cl}_{13,22}\text{I}_{0,78}\text{Mo}_6\text{O}_9$	$\text{H}_{18}\text{Cl}_{12,66}\text{I}_{1,34}\text{Mo}_6\text{O}_8$	$\text{H}_{14}\text{Cl}_{12,36}\text{I}_{1,64}\text{Mo}_6\text{O}_6$
Мол. масса	1307,66	1340,63	1332,03
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр., Z	$C2/c$, 4	$P2_1/c$, 2	$P2_1/c$, 2
a , Å	17,3328(5)	8,9989(2)	9,1063(2)
b , Å	9,1526(3)	16,0980(3)	10,3664(2)
c , Å	18,5774(7)	10,2355(2)	14,5805(3)
β , град.	98,3410(10)	106,0310(10)	106,3160(10)
V , Å ³	2915,95(17)	1425,10(5)	1320,96(5)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2,979	3,124	3,349
μ , мм ⁻¹	4,570	5,223	5,944
Размер кристалла, мм	0,44 × 0,05 × 0,04	0,22 × 0,20 × 0,18	0,22 × 0,14 × 0,05
Форма кристалла	Иглы	Призмы	Ромбические пластинки
Температура, К	100	150	100
Измер. / независ. отражений	12994 / 3994	11208 / 3507	13009 / 3767
Наблюдаемых отражений	3188	3352	3328
Число уточняемых параметров	166	161	143
R_{int}	0,0255	0,0178	0,0218
R_1 для набл. отр.	0,0264	0,0268	0,0295
wR_2 для всех отр.	0,0516	0,0569	0,0517
GOOF для всех отр.	1,039	1,172	1,112

$\times[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{17,22}\text{I}_{0,78})\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{H}_5\text{O}_4)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,66}\text{I}_{1,34})\text{Cl}_6]$ (**2**) и $(\text{H}_5\text{O}_2)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{6,36}\text{I}_{1,64})\text{Cl}_6]2\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Дробные числа в формулах этих соединений означают, что соединения **1** можно рассматривать как содержащее анионы $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$ в соотношении 22 к 78 %, соединение **2** — анионы $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ в соотношении 66 к 34%, соединение **3** — те же анионы в соотношении 36 и 64 % соответственно. Данные масс-спектрометрии массы кристаллов показывают ожидаемые пики комплексов $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ (m/z 536), $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$ (m/z 581) и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$ (m/z 625). Таким образом, в реакции $\text{Mo}_6\text{Te}_5\text{I}_3$ с Cl_2 происходит не только замещение мостиковых атомов теллура, но и частичное замещение иодидных лигандов на хлоридные. Возможно, причина такого поведения заключается в том, что Cl_2 окисляет координированный μ_3 -I, что приводит к его уходу из кластерного ядра, а освободившаяся вакансия занимает хлорид-ионом.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

В кристаллических структурах соединений **1—3** анионы (рис. 1) занимают частные позиции в центрах инверсии. Независимая часть включает в себя 3 атома Mo, 4 атома μ_3 -NaI и 3 терминальных атома Cl. В большинстве случаев позиции μ_3 -NaI статистически заняты атомами Cl и I, при этом соотношение Cl/I различно для различных позиций, а в соединениях **2** и **3** две из четырех позиций вовсе не содержат атомов иода. В **3**, где содержание иода максимально, одна из позиций содержит 74 % I и 26 % Cl, в то время как во второй иодсодержащей позиции его только 8 %. В сочетании с центросимметричностью структуры это косвенно указывает на превалирование в составе *транс*-изомера $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, хотя ввиду разупорядоченности данные РСА не позволяют надежно это выяснить.

Рис. 1. Схематическое строение анионов в 1—3

Таким образом, по данным РСА соединения 1—3 представляют собой твердые растворы замещения, содержащие анионы $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$, $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{I})\text{Cl}_6]^{2-}$ и $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_6\text{I}_2)\text{Cl}_6]^{2-}$, причем для иодсодержащих анионов наблюдается неравномерное распределение по ориентациям.

Длины связей в кластерных анионах в соединениях 1—3 имеют значения, близкие к наблюдаемым в $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4, [10, 11]). Расстояния Mo—Mo во всех четырех соединениях практически одинаковы (2,61—2,62 Å). Наблюдается некоторое увеличение длин связей Mo— μ_3 -Hal для смешанно-сортовых позиций Hal = Cl/I. Расстояния между атомами Mo и терминальными хлоридными лигандами в 1—4 находятся в пределах 2,43—2,46 Å. В соединениях 2 и 3 расстояния Mo— μ_3 -I (2,74—2,79 Å) практически совпадают с интервалом значений для иодидных кластеров $[(\text{Mo}_6\text{I}_8)\text{X}_6]^{2-}$ (2,77—2,80 Å, X = F, Cl, Br, I) [1]. Значения всех геометрических параметров содержатся в CIF-файлах, депонированных в ICSD, и могут быть получены у авторов.

Наиболее интересный с точки зрения кристаллохимии факт заключается в том, что соединения 1—3 не изоструктурны друг другу, хотя соединение 1 формально изоструктурно описанному в литературе своему хлоридному аналогу $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4). Другими словами, структурный тип гидрата оксониевой соли $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_{8-x}\text{I}_x)\text{Cl}_6]^{2-}$ зависит от усредненного содержания иода (x) в соединении. При переходе от $x = 0$ (4) к $x = 0,78$ (1) структурный тип сохраняется, хотя и происходит удлинение одной из водородных связей $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$ с 2,48 до 2,73 Å. Заметим, что согласно [12] такое удлиненное расстояние для структур твердых протонных кислот, каковыми по сути являются 1—4, не характерно. Далее, в случае $x = 1,34$ (2) структурный тип меняется, и при дальнейшем увеличении x до 1,64 в 3 он меняется еще раз. Гидроксониевые катионы также имеют разный состав: H_5O_2^+ в 3, H_7O_3^+ в 1 и 4, H_9O_4^+ в 2 (рис. 2). От структуры к структуре меняется и число молекул сольватной воды, не связанных с H_3O^+ , в расчете на формульную единицу: одна в 2, две — в 3 и три в 1 и 4.

Соединения 1—3 кристаллизуются в одних и тех же условиях в виде смеси кристаллов разной формы (см. табл. 1). Вполне возможно, каждый структурный тип реализуется в своем определенном диапазоне значений x . С точки зрения кристаллохимии факт столь радикальной смены структурного типа при столь незначительном изменении величины x вызывает несомненный интерес. Традиционно считается, что упаковка определяется в первую очередь и главным образом формой и размером упаковываемых частиц. Форма кластерного аниона

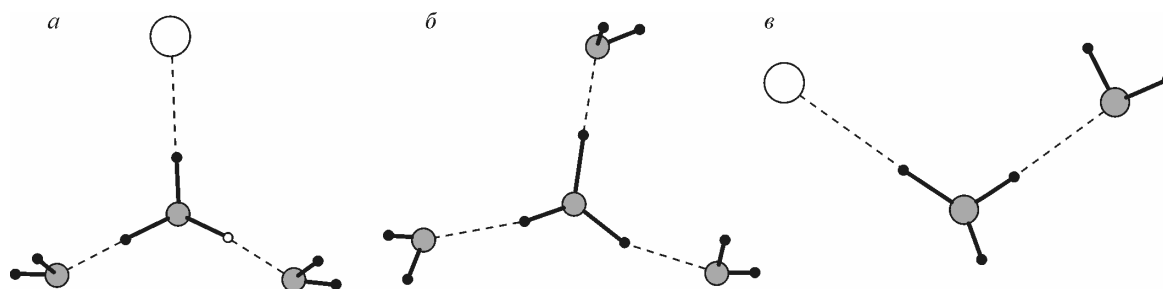
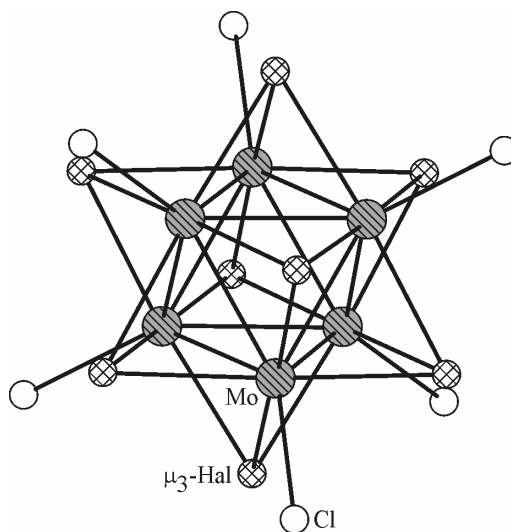


Рис. 2. Ближайшее окружение гидроксониевых катионов в 1, 4 (а), 2 (б), 3 (в). Атомы Cl — белые шары, O — серые, H — черные. Водородные связи показаны пунктиром

Упаковки в соединениях 1—3

<i>x</i>	Катион	Топология сетки Н-связей (катион-анионной сетки)	Топология анион-анионной сетки *	Топология упаковки анионов	Ссылка
0	H_7O_3^+	Новая 6-связная сетка, (3-с) ₂ (3-с) ₂ (4-с) ₂ (4-с) ₂ (4-с)(12-с)	bct (10)	ГЦК	[10, 11]
0,78	H_7O_3^+	Новая 6-связная сетка, (3-с) ₂ (3-с) ₂ (3-с) ₂ (4-с) ₂ (4-с)(10-с)	bct (10)	ГЦК	1
1,34	H_9O_4^+	Новая 5-связная сетка, (3-с) ₂ (3-с) ₂ (3-с) ₂ (4-с) ₂ (10-с)	pcu (6)	ГПУ	2
1,64	H_5O_2^+	rtl	ГЦК (12)	ГЦК	3

* В скобках указана связность сетки.

представляет собой почти правильный октаэдр независимо от природы μ_3 -атомов (Cl или I) (см. рис. 1), причем анализ окружения атомов μ_3 -NaI показывает, что они в большой степени экранированы от межмолекулярных взаимодействий. В большинстве случаев они образуют контакты длиной 3,33—3,89 Å с терминальными атомами Cl и μ_3 -NaI соседних анионов. Кратчайшее расстояние 3,33 Å реализуется с участием чисто хлорной позиции (μ_3 -Cl) в **3**, однако в случае μ_3 -Cl_{0,48}I_{0,56} в **1** контакт удлиняется незначительно, до 3,48 Å. В целом не наблюдается сколько-нибудь выраженной корреляции между *x* и длиной невалентного контакта с участием μ_3 -NaI. Таким образом, различие в структурах **1—3** не удается объяснить чисто стерическими причинами.

Далее, можно ожидать, что упаковка будет определяться водородными связями между гидроксониевыми катионами и кластерными анионами. В структурах **1—4** имеет место разветвленная трехмерная сетка водородных связей различной топологии (табл. 2), в которой участвуют катионы H_3O^+ , молекулы воды и терминальные атомы хлора анионов. Однако, поскольку атомы в позициях μ_3 -NaI в них никак не участвуют, они не могут влиять на упаковку через сетку водородных связей.

Несмотря на различие кристаллографических характеристик **1—4**, в структурах имеется одна общая черта. Анализ топологии упаковки центров тяжести анионов показал, что во всех случаях они располагаются по мотивам плотнейших упаковок — гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотнейшей (ГПУ). Сам по себе факт "плотнейшей" упаковки несферических частиц для кристаллохимии не нов — это явление отмечалось в работах школы Н.В. Белова [13, 14 и ссылки в них], В.А. Блатова с соавторами [15]. Однако традиционно такую упаковку рассматривают как результат непосредственных контактов между несферическими частицами. Так, в гомомолекулярных органических соединениях [15] в структуре по определению присутствует только один тип частиц, поэтому можно предположить, что упаковка диктуется межмолекулярными контактами между ними. Далее, в солях моноядерных комплексов переходных металлов, исследованных в [13, 14], хотя и присутствуют катионы, они, по утверждениям авторов, располагаются *в пустотах* между "соприкасающимися" октаэдрическими анионами. Мы проанализировали топологию сетки из кластерных анионов (названной нами "анион-анионной сеткой"), в которой два аниона считаются связанными, если между их атомами галогена в кристаллической структуре есть невалентный контакт (см. табл. 2). Оказалось, что только в соединении **3** ее топология отвечает ГЦК. Иными словами, только в этом соединении контакты анион-анион обеспечивают наблюдаемый мотив (ГЦК) расположения центров тяжести анионов. В соединениях **1** и **4** каждый анион образует контакты только с десятью, а не с двенадцатью соседями — остальные два аниона заслонены от него катионами и молекулами сольватной воды. А в соединении **2** всего лишь шесть анионов напрямую контактируют

с центральным, и если бы упаковка определялась контактами анион-анион, она должна была бы в случае **2** быть примитивно-кубической (pcu), а не ГПУ.

Таким образом, сами по себе контакты анион-анион в большинстве случаев не определяют мотив упаковки центров тяжести анионов. И он, скорее всего, не определяется и сеткой водородных связей — иначе трудно понять, почему во всех случаях получается именно ГЦК или ГПУ мотивы. Скорее наоборот — гидроксониевые катионы и молекулы воды каким-то образом подстраиваются под упаковку анионов, определяя только их взаимную ориентацию в кристалле, но не расположение в пространстве. Они могут даже экранировать анионы друг от друга (располагаясь между ними в соответствии с принципом Полинга), но "плотнейший" мотив упаковки крупных тяжелых анионов при этом сохраняется. Аналогичное явление наблюдалось нами в других классах соединений, таких как супрамолекулярные комплексы макроциклических кавитандов кукурбитурилов [16] или гигантские квазисферические металлоорганические комплексы [17]. Имеющиеся факты свидетельствуют о том, что в кристалле существует некий фактор "дальнего порядка", обуславливающий плотные равномерные укладки тяжелых структурных фрагментов. Более мелкие и легкие фрагменты лишь следуют этому мотиву.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-00413-а.

Авторы благодарят доктора К. Висента (Университет Хайме I, Кастельон, Испания) за съемку масс-спектров и профессора В.А. Блатова (Самарский госуниверситет) за предоставленный в наше распоряжение комплекс программ TOPOS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokopuk N., Shriver D.F. // *Adv. Inorg. Chem.* – 1998. – **46**. – P. 1 – 50.
2. Preetz W., Peters G., Bublitz D. // *Chem. Rev.* – 1996. – **96**. – P. 977 – 1025.
3. Brückner P., Peters G., Preetz W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – **619**. – P. 551.
4. Perrin A., Chevrel R., Sergent M. et al. // *J. Solid State Chem.* – 1980. – **33**. – P. 43.
5. *Masslynx 3.2.*, Micromass. – Manchester UK, 1998.
6. Müller A., Fedin V., Hegetschweiler K., Amrein W. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1992. – P. 1795 – 1796.
7. Sheldrick G.M. SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS (1990—2007).
8. Blatov V.A. // *Newsletter Commission on Crystallographic Computing of International Union of Crystallography.* – 2006. – Issue 7. – P. 4 – 38 (<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>).
9. Delgado-Friedrichs O.M., O'Keeffe O., Yaghi M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – **9**. – P. 1035; <http://rcsr.anu.edu.au/>.
10. Федин В.П., Герасько О.А., Федоров В.Е. и др. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – **19**. – С. 64 – 70.
11. Flemstroem A., Hirsch T.K., Sehlstedt L. et al. // *Solid State Sci.* – 2002. – **4**. – P. 1017 – 1022.
12. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, 1986.
13. Подберезская Н.В., Юданова Т.С., Магарилл С.А. и др. // *Журн. структур. химии.* – 1991. – **32**, № 6. – С. 137 – 150.
14. Подберезская Н.В., Юданова Т.С., Магарилл С.А. и др. *Проблемы кристаллохимии.* – М.: Наука, 1990. – С. 82 – 98.
15. Peresypkina E.V., Blatov V.A. // *Acta Crystallogr., Ser. B.* – 2000. – **56**. – P. 1035 – 1045.
16. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В. // *Тез. докл. IV Нац. Кристаллохим. конф.* – Черногловка, 2006. – С. 54.
17. Scheer M., Bai J., Johnson B.P. et al. // *Chemistry - Europ. J.* – 2010. – **16**. – P. 2092 – 2107.