

УДК 541.64+548.737

**СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА 1:1 ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ГИДРОХИНОНОМ:
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА НА ОСНОВЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
D—H···A (D = O, C; A = O, π)**© 2008 Т.М. Полянская^{1*}, К.А. Халдояниди^{1,2*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 14 июня 2007 г.

Методами термического и рентгеноструктурного анализа изучена система гидрохинон—диметилсульфоксид—толуол. Установлена кристаллическая структура комплекса 1:1 гидрохинона с диметилсульфоксидом. Кристаллографические данные: $C_8H_{12}O_3S$, $M = 188,24$, система триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, параметры элементарной ячейки: $a = 7,4202(2)$, $b = 8,4046(3)$, $c = 8,7340(3)$ Å; $\alpha = 100,830(1)$, $\beta = 99,794(1)$, $\gamma = 114,129(1)^\circ$; $V = 469,35(4)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 1,332$ г/см³, $R1 = 0,028$, $T = 100$ К. Молекулы объединены в супрамолекулярный ансамбль посредством водородных связей D—H···A (D = O, C; A = O, π).

Ключевые слова: гидрохинон, диметилсульфоксид, толуол, структура, диаграмма, фаза, система, межмолекулярные взаимодействия, супрамолекулярная архитектура.

Диметилсульфоксид (DMSO) и гидрохинон (Q) широко используются в самых различных областях промышленного производства. Кроме того, DMSO известен в медицине и биологии как превосходный транспортер через клеточные мембраны различных биологически активных веществ [1]. Транспортные свойства DMSO в значительной степени обусловлены возможностью формирования им водородных связей с химическими компонентами. Q также широко используется, в частности, в косметологии, однако его применение связано с неоднозначной оценкой последствий биологической активности, поскольку его воздействие на клеточные структуры зависит от полноты инактивации соответствующих ферментативных процессов.

Наличие сульфоксидной группы и высокая полярность молекулы обуславливают склонность DMSO к образованию водородной связи с протондонорными соединениями, в частности, с галогеноводородами [2].

Q существует в виде различных полиморфных модификаций, способных образовывать каркасы (α -, β -фазы), в которые могут внедряться молекулы различных компонентов. Возможность образования гидрохиноном соединений включения с большими молекулами фуллерена C_{60} , диаметр которых составляет более 10 Å, обусловлена существованием неустойчивой в свободном состоянии δ -модификации [3, 4].

Термодинамическая стабильность образующихся клатратов зависит от характера межмолекулярных взаимодействий между молекулами гостя (внедренный компонент) и каркасом хозяина. Образование водородных связей между молекулами гостя и хозяина, энергия которых может существенно превышать ван-дер-ваальсово взаимодействие с молекулами хозяина, может даже при условии благоприятной пространственной комплементарности привести к дестабилизации клатратной структуры и формированию соответствующих сольватов (аддуктов) гидрохинона.

* E-mail: polyan@che.nsk.su, khald@che.nsk.su

Отмеченное обстоятельство, по-видимому, характерно для промежуточных твердых фаз, реализующихся в системе Q—DMSO. В литературе упоминается комплекс дигексилсульфоксида и диамилсульфоксида с Q, который используют в качестве фотоинициаторов реакции полимеризации метилметакрилата [5, 6]. Цель настоящей работы — получение и определение строения комплексов Q с DMSO. Интересно также было изучить термическое поведение полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрохинон подвергали очистке перекристаллизацией из водных растворов муравьиной кислоты. Образующиеся прозрачные белые игольчатые кристаллы после высушивания в сушильном шкафу при 150 °С дополнительно очищали от возможных примесей десублимацией. DMSO, предварительно высушенный окисью кальция, затем подвергали перегонке над гидридом кальция. Тoluол очищали перегонкой.

Исследуемые образцы готовили взвешиванием компонентов в сосудах Степанова на аналитических весах. Термический анализ проводили на установке, обеспечивающей нагревание и охлаждение в интервале температур от –50 до +230 °С. Линейный нагрев осуществляли с помощью программного устройства в блоке с ПИТ 3Б. Скорость нагрева составляла 0,2—0,5 град./мин. Точность определения температуры фазовых переходов $\pm 0,5$ °С. Монокристаллы комплекса Q·DMSO = 1:1 (I) выращивали из расплава бинарной системы, а также из толуольных растворов гидрохинона в DMSO. Пригодные для РСА монокристаллы комплекса I получали нагреванием до 80 °С стехиометрической смеси Q и DMSO с избытком толуола и последующим охлаждением гомогенного раствора в течение 12 ч.

Уточнение параметров элементарной ячейки и получение набора интенсивностей для монокристалла соединения проведено на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX, оснащенный двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100 К по стандартной методике (λ MoK α , графитовый монохроматор, φ/ω -сканирование с переменной скоростью) [7]. Структура расшифрована прямым методом по программе SIR-97 [8]. Уточнение координат и тепловых параметров атомов, а также определение коэффициента изотропной экстинкции проведено по комплексу программ SHELXL-97 сначала в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов [9]. Положение атомов водорода гидроксильных групп в молекулах гидрохинона находили из разностных синтезов Фурье, остальных — рассчитывали геометрически и уточняли в изотропном приближении без наложения ограничений. Основные кристаллографические характеристики соединения, детали эксперимента, а также параметры определения и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и эквивалентные изотропные тепловые параметры базисных атомов — в табл. 2. Длины связей и валентные углы во фрагментах структуры приведены в табл. 3 и 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Практически во всей области концентраций в системе Q—DMSO после плавления образца наблюдали появление окраски, интенсивность которой возрастала с увеличением температуры и повышением концентрации Q, что, вероятно, связано с образованием комплексов с переносом заряда, характерным для соединений DMSO с протонодонорными соединениями. Образцы с концентрацией DMSO свыше 50,0 мол.% представляли собой вязкие, труднокристаллизующиеся массы. Определение линии ликвидус системы в области высоких концентраций Q (свыше 70,0 мол.%) было осложнено нарушением компонентности системы, обусловленным частичным термоллизом образцов, при котором в газообразную фазу выделяется диметилсульфид.

Результаты термических исследований образцов системы Q—DMSO представлены на рис. 1, а. В бинарной системе Q—DMSO реализуется конгруэнтно плавящееся при 72 °С соединение I. О конгруэнтном характере плавления I свидетельствуют также данные по построению треугольника Таммана и характеру растворимости I в третьем компоненте — растворителе (толуоле), из которого получены монокристаллы I в виде прозрачных бесцветных игл либо

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и параметры уточнения для структуры
[C₆H₄(OH)₂][(CH₃)₂SO]

Эмпирическая формула	C ₈ H ₁₂ O ₃ S
Молекулярный вес	188,24
Температура, К	100(2)
Длина волны, Å	0,71069
Кристаллическая сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки	$a = 7,4202(2)$, $b = 8,4046(3)$, $c = 8,7340(5)$ Å $\alpha = 100,830(1)$, $\beta = 99,794(1)$, $\gamma = 114,129(1)^\circ$
Объем, Å ³	469,35(3)
Z	2
Плотность (расчет.), г/см ³	1,332
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,311
F(000)	200
Размеры кристалла, мм	0,608 × 0,710 × 0,952
Диапазон θ для собранных данных	2,47—30,75°
Диапазон индексов собранных данных	$-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-9 \leq l \leq 12$
Число измеренных рефлексов	5270
Число независимых рефлексов	2466 [R(int) = 0,0176]
Метод уточнения	Полноматричный на основе F^2
Соотношение числа рефлексов на число параметров	2466 / 158
Добротность уточнения по F^2	1,071
Заключительный R-фактор [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0280, wR2 = 0,1141
R-фактор (по всему массиву)	R1 = 0,0300, wR2 = 0,1186
Коэффициент экстинкции	0,08(2)
Остаточные пики на разностном синтезе, e·Å ⁻³	0,434 и -0,288

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов в структуре [C₆H₄(OH)₂][(CH₃)₂SO] ($\times 10^4$, для атомов Н $\times 10^3$)
и эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ атомов
($\times 10^3$, Å², для атомов Н — $U_{\text{изо}}$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{изо}}$
O(1)	3050(1)	6839(1)	2437(1)	22(1)	H(1w)	195(3)	638(3)	237(2)	29(4)
C(1)	3985(2)	8393(1)	3719(1)	18(1)	H(2)	671(2)	929(3)	315(2)	21(3)
C(2)	6002(2)	9624(1)	3879(1)	19(1)	H(3)	170(2)	796(2)	480(2)	24(3)
C(3)	2989(2)	8772(1)	4855(1)	18(1)	H(2w)	-8(2)	1307(2)	270(2)	34(4)
O(2)	248(1)	12271(1)	2860(1)	21(1)	H(5)	-27(2)	1263(2)	-8(2)	23(3)
C(4)	108(2)	11168(1)	1425(1)	16(1)	H(6)	060(2)	938(2)	247(2)	27(4)
C(5)	-194(2)	11569(1)	-52(1)	17(1)	H(71)	296(3)	382(3)	584(2)	43(5)
C(6)	303(2)	9595(1)	1463(1)	17(1)	H(72)	511(3)	508(3)	681(2)	42(5)
S(1)	3039(1)	5309(1)	8295(1)	18(1)	H(73)	369(3)	582(3)	598(2)	39(4)
O(3)	911(1)	5168(1)	7716(1)	23(1)	H(81)	454(2)	837(2)	843(2)	26(4)
C(7)	3897(2)	5056(2)	6514(1)	28(1)	H(82)	612(3)	788(3)	956(2)	45(5)
C(8)	4691(2)	7675(2)	9209(1)	22(1)	H(83)	434(3)	798(2)	1012(2)	33(4)

Т а б л и ц а 3

Длины связей d , Å в молекулах структуры $[C_6H_4(OH)_2][(CH_3)_2SO]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
O(1)—C(1)	1,3732(13)	C(3)—H(3)	0,905(14)	C(5)—H(5)	0,918(15)	C(7)—H(71)	0,975(19)
O(1)—H(1w)	0,733(17)	O(2)—C(4)	1,3716(12)	C(6)—H(6)	0,940(16)	C(7)—H(72)	0,888(19)
C(1)—C(2)	1,3926(14)	O(2)—H(2w)	0,833(18)	S(1)—O(3)	1,5224(8)	C(7)—H(73)	0,908(19)
C(1)—C(3)	1,3987(14)	C(4)—C(6)	1,3932(14)	S(1)—C(8)	1,7809(11)	C(8)—H(81)	0,998(16)
C(2)—C(3)#1	1,3900(14)	C(4)—C(5)	1,3977(13)	S(1)—C(7)	1,7864(12)	C(8)—H(82)	0,988(19)
C(2)—H(2)	0,962(14)	C(5)—C(6)#2	1,3893(14)			C(8)—H(83)	0,900(17)

Симметрические преобразования атомов: #1 $-x+1, -y+2, -z+1$; #2 $-x, -y+2, -z$.

Т а б л и ц а 4

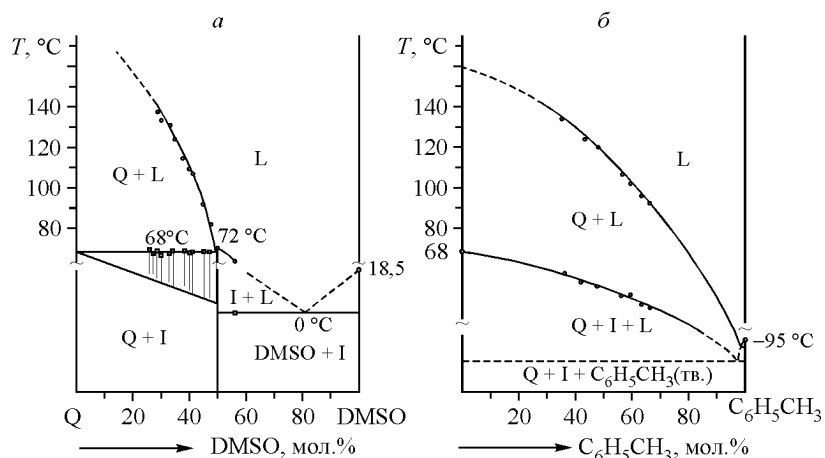
Валентные углы ω , град. в молекулах структуры $[C_6H_4(OH)_2][(CH_3)_2SO]$

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)—O(1)—H(1w)	109,3(13)	O(2)—C(4)—C(6)	117,89(8)	S(1)—C(7)—H(71)	104,9(10)
O(1)—C(1)—C(2)	118,06(9)	O(2)—C(4)—C(5)	122,91(9)	S(1)—C(7)—H(72)	107,5(11)
O(1)—C(1)—C(3)	122,53(9)	C(6)—C(4)—C(5)	119,19(9)	H(71)—C(7)—H(72)	105,9(14)
C(2)—C(1)—C(3)	119,40(9)	C(6)#2—C(5)—C(4)	120,18(9)	S(1)—C(7)—H(73)	107,7(11)
C(3)#1—C(2)—C(1)	120,40(9)	C(6)#2—C(5)—H(5)	119,8(9)	H(71)—C(7)—H(73)	107,2(15)
C(3)#1—C(2)—H(2)	121,1(9)	C(4)—C(5)—H(5)	119,9(9)	H(72)—C(7)—H(73)	122,4(16)
C(1)—C(2)—H(2)	118,3(9)	C(5)#2—C(6)—C(4)	120,62(9)	S(1)—C(8)—H(81)	109,9(9)
C(2)#1—C(3)—C(1)	120,19(9)	C(5)#2—C(6)—H(6)	120,8(9)	S(1)—C(8)—H(82)	109,5(12)
C(2)#1—C(3)—H(3)	119,0(9)	C(4)—C(6)—H(6)	118,5(9)	H(81)—C(8)—H(82)	111,7(13)
C(1)—C(3)—H(3)	120,8(9)	O(3)—S(1)—C(8)	105,06(5)	S(1)—C(8)—H(83)	106,0(11)
C(4)—O(2)—H(2w)	110,9(11)	O(3)—S(1)—C(7)	105,31(5)	H(81)—C(8)—H(83)	113,1(13)
		C(8)—S(1)—C(7)	98,06(6)	H(82)—C(8)—H(83)	106,5(14)

Симметрические преобразования атомов: #1 $-x+1, -y+2, -z+1$; #2 $-x, -y+2, -z$.

Рис. 1. Диаграмма плавления системы Q—DMSO (а); поли-термический разрез в тройной системе Q—DMSO—толуол ($C_6H_5CH_3$) (б).

Обозначения: Q — гидрохинон, DMSO — диметилсульфоксид, I — комплекс Q·DMSO. Пунктирными линиями обозначены экстраполированные данные и линия сечения плоскости тройной эвтектики



ромбоздров. Длительная выдержка образцов при температурах выше 100 °C приводит к разложению I с образованием красно-коричневого расплава и окрашенных твердых продуктов. При прибавлении к обогащенной Q гомогенизированной бинарной смеси третьего компонента (то-

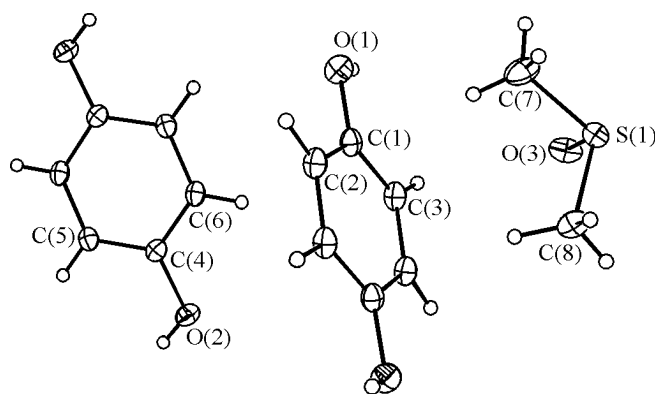


Рис. 2. Строение молекул в структуре **1** с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды с вероятностью 50 %

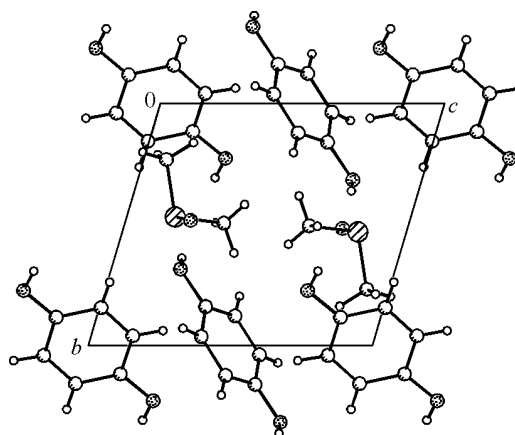


Рис. 3. Упаковка молекул в кристалле комплекса **1**, проекция вдоль направления [100]

луола) в качестве твердых фаз, наряду с продуктами термолитза, реализуются бесцветные прозрачные кристаллы **1** и α -гидрохинона (см. рис. 1, б).

Предполагалось, что образование твердых окрашенных в красно-коричневый цвет масс могло быть связано с окислением гидрохинона в бензохинон с последующим образованием хингидрона. Однако попытки получения сольватов хингидрона с DMSO оказались безуспешными: в качестве твердой фазы в системе хингидрон—DMSO методом PCA идентифицирован лишь хингидрон [10].

PCA соединения **1** показал, что кристаллическая структура построена из молекул Q и молекул DMSO в соотношении 1:1. Молекулы Q обладают центром симметрии, все атомы молекулы DMSO занимают общие позиции.

В симметрично независимой части элементарной ячейки соединения **1** содержатся две половинки молекул гидрохинона Q(1) и Q(2) и одна молекула DMSO. Другие половинки молекул Q генерируются центрами инверсии в (0, 1, 0) и (1/2, 1, 1/2). Строение молекул с нумерацией атомов показано на рис. 2.

Геометрия молекул Q в соединении **1** обычная. Длины связей O—C, C—C и углы OCC, CCC находятся в интервалах 1,372(1)—1,373(1), 1,389(1)—1,399(1) Å и 117,89(8)—122,91(9)°, 119,19(9)—120,62(9)°, средние значения равны 1,372(1), 1,394(1) Å и 120,35(9) и 120,00(9)°. Угол OCC значительно увеличен (в среднем на 4,75°) со стороны, в которую отогнут атом водорода группы OH, вследствие отталкиваний H···H и H···C, другой угол OCC, напротив, уменьшен.

Атомы O и C молекул гидрохинона Q(1) и Q(2) фактически компланарны, среднеквадратичные отклонения плоскостей равны 0,004 и 0,003 Å соответственно. Однако атомы водорода гидроксильных групп значительно отклоняются от вышеуказанных среднеквадратичных плоскостей (на 0,140 и 0,129 Å). Это соответствует двугранным углам 11,3 и 10,0° между плоскостями O(1)C(1)H(1W), O(2)C(4)H(2W) и плоскостями Q(1) и Q(2) соответственно.

В **1** длины связей S—C и углы CSO молекулы DMSO немного уменьшены по сравнению с геометрическими характеристиками для кристаллического DMSO [1] и находятся в следующих интервалах: 1,781(1)—1,786(1) Å (среднее — 1,784 Å) и 105,06(5)—105,31(5)° (среднее — 105,19°). Длина двойной связи S=O и угол CSC немного увеличены и равны 1,5224(8) Å и 98,06(6)° соответственно.

Упаковка фрагментов структуры показана на рис. 3. Центры молекул Q расположены в плоскостях (010). Молекулы Q(1) и Q(2) повторяются в направлении осей *a* и *b* соответствующими трансляциями на расстояниях 7,4202 и 8,4046 Å, в направлении же оси *c* они, взаимно чередуясь в последовательности Q(2)—Q(1)—Q(2)—, сближены до расстояний между центрами соседних молекул 5,227 и 6,193 Å. Угол между среднеквадратичными плоскостями со-

Рис. 4. Фрагмент структуры комплекса I, иллюстрирующий взаимодействия D—H...O (D = O, C) (а) и C—H...π...H—C (б) (показаны штриховыми линиями)

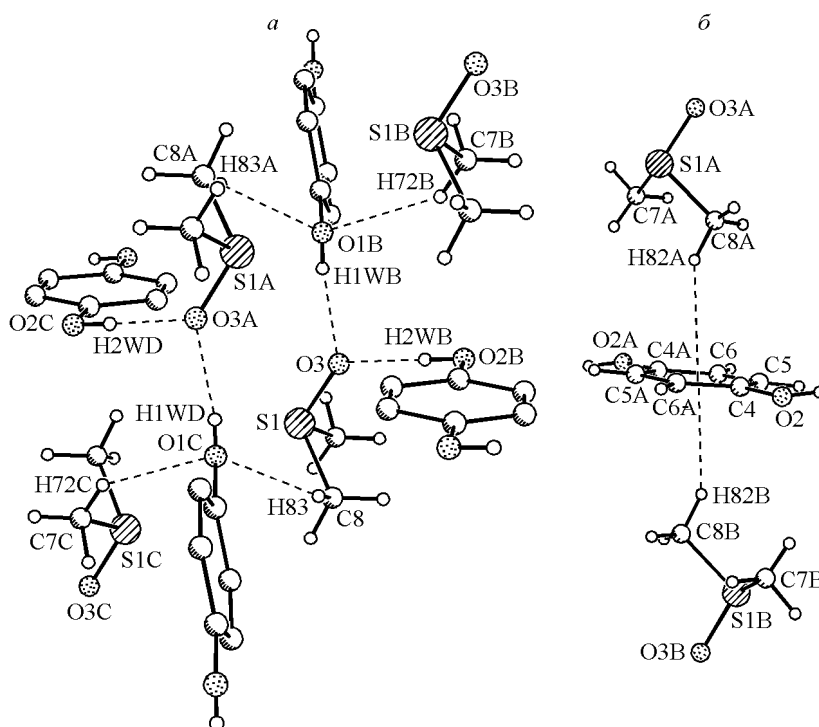
седних молекул гидрохинона равен $78,2^\circ$. Атомы S(1), O(3), C(7) молекул DMSO фактически центрированы в плоскостях (020), находящихся между слоями молекул Q. Атом C(8) молекулы DMSO примерно располагается в плоскости (040), т.е. вторая Me-группа направлена в межслоевое пространство между Q и DMSO.

В отличие от кристаллических модификаций α - и β -Q, молекулы гидрохинона

в I связаны друг с другом водородными связями не непосредственно, а благодаря мостиковой функции молекул DMSO (рис. 4, а). Каждая гидроксильная группа выступает как донор, образуя водородную связь O—H(w)...O с атомом кислорода молекулы ДМСО. Кроме того, атом кислорода молекулы гидрохинона Q(1) ведет себя как акцептор с образованием двух слабых водородных связей O...H—C_{Me} с молекулами ДМСО. В итоге атом кислорода O(1) оказывается четырехсвязным. Углы при тетраэдрически координированном атоме находятся в интервале $102,9$ — $120,9^\circ$, среднее значение равно $109,2^\circ$. Атом кислорода O(2) остается двухсвязным, а атом O(3) DMSO — трехсвязным. Параметры водородных связей O—H...O следующие: O(1)...O(3) ($-x, 1-y, 1-z$) $2,689$, O(1)—H(1W) $0,73$, H(1W)...O(3) $1,96$ Å, O(1)—H(1W)...O(3) 170° ; O(2)...O(3) ($-x, 2-y, 1-z$) $2,720$, O(2)—H(2W) $0,83$, H(2W)...O(3) $1,89$ Å, O(2)—H(2W)...O(3) 178° ; O(1) ($1-x, 1-y, 1-z$)...C(7) $3,362$, O(1)...H(72) $2,60$, C(7)—H(72) $0,89$ Å, O(1)...H(72)—C(7) 144° ; O(1) ($x, y, 1+z$)...C(8) $3,336$, O(1)...H(83) $2,57$, C(8)—H(83) $0,89$ Å, O(1)...H(83)—C(8) 144° . Устойчивости структуры I способствуют дополнительные взаимодействия одной Me-группы молекулы DMSO с центроидами бензольных колец молекул гидрохинона Q(2) типа C—H...π...H—C с параметрами C(8)...π $3,477$, C(8)—H(82) $0,99$, H...π $2,60$ Å, C—H...π 147° (см. рис. 4, б). Длины водородных связей O—H...O в I не выходят из интервала варьирования $2,662$ — $2,779$ Å, наблюдавшегося в кристаллической α -модификации гидрохинона [11] и клатратном соединении с двуокисью серы на его основе [12], а среднее значение $2,705$ Å в I немного короче среднего значения $2,719$ Å в α -Q.

Все три типа перечисленных выше взаимодействий способствуют образованию трехмерной супрамолекулярной архитектуры комплекса I неклатратного типа.

Заметим, что расположение разноименных фрагментов в структуре молекулярных комплексов Q с ацетоном и мочевиной, кристаллизующихся в моноклинной сингонии с пространственными группами $C2/c$ и $P2_1/c$ соответственно, аналогично наблюдаемому в триклинной структуре I: молекулы Q и $(CH_3)_2CO$ или $(NH_2)_2CO$ располагаются в чередующихся слоях, параллельных базисной плоскости (100) [13, 14]. Молекулы ацетона соединены с молекулами Q в соседних слоях, поскольку являются акцепторами двух водородных связей длиной $2,74$ Å от групп OH молекул Q на каждом карбонильном кислородном атоме, образуя одномерную супрамолекулярную структуру, содержащую бесконечные цепи чередующихся молекул Q и ацето-



на, связанных водородными связями. Не исключено, однако, что при наличии взаимодействий Q с Me-группами ацетона размерность супрамолекулярной структуры может измениться, поскольку в работе [13] такой анализ не проводился (координаты атомов водорода отсутствуют).

В структуре с мочевиной трехмерная супрамолекулярная структура образована тремя типами водородных связей. Самые сильные связи O—H \cdots O длиной 2,633 и 2,702 Å между группами OH молекул Q и атомом кислорода молекулы мочевины связывают чередующиеся молекулы Q и мочевины в бесконечные цепи, параллельные оси *a*. Эти цепи далее связываются в листы, параллельные (001), двумя более слабыми водородными связями N—H \cdots O длиной 2,980 и 3,049 Å от каждой молекулы мочевины до двух молекул Q в соседней цепи в направлении оси *b*. В третьем измерении листы слабо связаны N—H \cdots O водородной связью длиной 3,048 Å от каждой молекулы мочевины в одном листе до ближайшего атома O(1) одной из двух молекул Q в следующем листе.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование I показало, что гидрохинон способен образовывать комплекс 1:1 с DMSO. Структура I имеет супрамолекулярную трехмерную архитектуру неклатратного типа, построенную на трех типах водородных связей D—H \cdots A (D = O, C; A = O, π). Две самые сильные связи O—H(w) \cdots O длиной 2,689 и 2,720 Å между гидроксильными группами Q и атомом кислорода DMSO; две более слабые связи O \cdots H—C_{Me} между атомом кислорода одной из двух молекул гидрохинона Q(1) с обеими Me-группами DMSO с контактами O(1) \cdots H(Me) 2,57 и 2,60 Å; слабые взаимодействия одной Me-группы молекулы DMSO с центроидами бензольных колец молекул гидрохинона Q(2) типа C—H \cdots π \cdots H—C с контактом H \cdots π 2,60 Å.

Структура имеет немного меньшую плотность, чем клатратная модификация α-Q: расчетные значения 1,332 и 1,364 г/см³ соответственно.

Проведен краткий сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий в изученном соединении I и в комплексах гидрохинона с ацетоном, а также мочевиной.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е. Пересыпкиной и к.х.н. А.В. Вировцу за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin D., Hauthal H.J. Dimethylsulfoxide. – Academic, Berlin: Verlag, 1971. – Z. 475.
2. Халдояниди К.А., Яковлев И.И., Протасова Н.В. // Журн. неорган. химии. – 1979. – **24**, № 7. – С. 1970 – 1972.
3. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения: Учебн. пособие. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 1988.
4. Дядин Ю.А., Гузич А.Л. // Соросовский Образов. журнал. – 2000. – **6**, № 12. – С. 40 – 47.
5. Муринов Ю.И., Батталов Э.М., Прочухан Ю.А., Афзалетдинова Н.Г. // Вестник Башк. ун-та. – 2000. – № 2—3. – С. 23 – 24.
6. Рафиков С.Р., Батталов Э.М., Леплянин Г.В. и др. // Докл. АН СССР. – 1977. – **235**, № 6. – С. 1360 – 1362.
7. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03) and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, Wisconsin, USA.
8. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 115 – 119.
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97, release 97-2. – Germany, University of Gottingen, 1998.
10. Sakurai T. // Acta Crystallogr. – 1968. – **B24**, N 3. – P. 403 – 412.
11. Wallwork S.C., Poweell H.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1980. – N 4. – P. 641 – 646.
12. Полянская Т.М., Андрианов В.И., Алексеев В.И. и др. // Докл. АН СССР. – 1982. – **266**, № 2. – С. 349 – 353.
13. Lee J.D., Wallwork S.C. // Acta Crystallogr. – 1959. – **12**, N 3. – P. 210 – 216.
14. Mahmoud M.M., Wallwork S.C. // Ibid. – 1975. – **B31**, N 2. – P. 338 – 342.