

УДК 547.244

**СТРУКТУРА 6,11-ДИХЛОР-9-ДИМЕТИЛТИО-7,8-ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАНА
[6,11-Cl₂-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₉]****О.Н. Кажева¹, Д.А. Рудаков², Г.В. Шилов¹, О.А. Дьяченко¹, В.И. Поткин²**¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

E-mail: deach@list.ru

Статья поступила 3 апреля 2012 г.

Разработана методика направленного синтеза 6,11-дихлор-9-диметилтио-7,8-дикарба-нидо-ундекаборана [6,11-Cl₂-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₉] и методом рентгеноструктурного анализа установлено его молекулярное и кристаллическое строение.

Ключевые слова: галогенирование, дикарба-нидо-ундекаборат, рентгеноструктурный анализ, ядерный магнитный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к производным 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) аниона, содержащим заместители разной природы в положениях В(9) и В(11), постоянно растет ввиду перспективности их использования для целей бор-нейтронозахватной терапии рака [1, 2], рентгеноконтрастной терапии [3, 4], а также для синтеза металлокарборанов, находящих применение в UNEX-технологии переработки высокоактивных отходов атомной энергетики [5—8].

Ранее галогенированием [9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (**1**) нами была получена серия В(9,11)-замещенных ундекаборанов [11-X-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₁] (X = Cl (**2**), Br (**3**), I (**4**)) [9] и выполнено отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹¹B [10]. Установлено, что реакция бромирования элементарным бромом при эквимолярном соотношении реагентов приводит к образованию смеси монобромпроизводных: [11-Br-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀] (**3**) в качестве основного продукта и [6-Br-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀] (**5**) в качестве минорного продукта. Действие избытка брома в хлористом метиле на **1** заканчивается введением двух атомов брома в карборановый кластер: одного в открытую пентагональную плоскость C₂B₃ и второго в экваториальное положение В(6) с образованием дибромидов [6,11-Br₂-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₉] (**6**). Хлорирование **1** N-хлорсукцинимидом в ацетонитриле при кипячении приводит к индивидуальному монохлорпроизводному [11-Cl-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀] (**2**) [9]. Строение молекул соединений **3—6** было определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [9].

Цель данной работы — синтез и установление структуры нового представителя дигалогензамещенных В—S производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборана — 6,11-дихлор-9-диметилтио-7,8-дикарба-нидо-ундекаборана [6,11-Cl₂-9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₉] (**7**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез целевого соединения **7** осуществляли действием элементарного хлора на **1** по методике [11]. Монокристаллы **7**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены путем медленной кристаллизации из раствора ацетон—вода, 2:1.

ИК спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^{11}B и ^1H записаны на спектрометре Bruker AVANCE-500 для растворов веществ в ацетоне- d_6 . Химические сдвиги приведены относительно TMS для сигналов ^1H и относительно $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ для ^{11}B .

6,11-Дихлор-9-диметилтио-7,8-дикарба-нидо-ундекаборан. Через раствор 0,75 г (4,2 ммоль) $[\text{9-Me}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ в 45 мл сухого хлористого метилена при комнатной температуре пропускали в течение 35 мин газообразный хлор. Далее раствор упаривали досуха и добавляли 20 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром (2×15 мл) и сушили в вакууме над CaCl_2 при 20 °С. Получили 0,22 г (0,84 ммоль) $[\text{6,11-Cl}_2\text{-9-Me}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$, выход 20 %.

ИК, ν , cm^{-1} : 3047 сл, 3015 ср, 2930 (CH) ср, 2850 (CH) сл, 2606 (BH) с, 2569 (BH) ос, 2552 (BH) ос, 1427 с, 1416 с, 1384 сл, 1329 ср, 1261 ср, 1168 ср, 1084 сл, 1041 с, 1008 сл, 982 с, 966 сл, 945 ср, 926 с, 910 ср, 885 (BCl) с, 867 сл, 818 (BCl) с, 753 сл, 734 сл, 711 ср, 674 сл, 663 сл, 639 ср, 608 сл, 589 сл, 568 сл, 550 сл, 495 сл, 479 сл.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,94 (1H, с, CH_3), 2,80 (1H, с, CH_3), 2,75 (1H, с, CH_{carb}), 2,65 (1H, с, CH_{carb}), 2,6—0,3 (6H, м, BH), -1,18 (1H, уш. с, B(10)—H).

ЯМР ^{11}B , δ , м.д.: -4,8 (1B, с, B[11]), -5,1 (1B, д, B[5]*), -6,2 (1B, с, B[9]), -10,6 (2B, д+с, B[2,6], $J = 152$ Гц), -19,8 (1B, д, B[3], $J = 166$ Гц), -27,2 (1B, д, B[4], $J = 159$ Гц), -29,4 (1B, д, B[10], $J = 137$ Гц), -35,5 (1B, д, B[1], $J = 149$ Гц).

Найдено, %: С 18,67, Н 6,27, В 37,02, Cl 26,70, S 12,08. $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{Cl}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 18,24, Н 5,74, В 36,94, Cl 26,92, S 12,17.

Рентгеноструктурное исследование соединения **7** проведено при 200 К на дифрактометре Agilent Technologies XCalibur E, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование. Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими Фурье-синтезами по программе SHELXS-97 [12]. Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по программе SHELXLS-97 [12]. Введена поправка на поглощение [13]. Атомы водорода метильных групп определены из геометрических условий, остальные атомы водорода выявлены экспериментально и уточнены в изотропном приближении.

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические и экспериментальные данные для $[\text{6,11-Cl}_2\text{-9-Me}_2\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$

Эмпирическая формула	$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{Cl}_2\text{S}$
Молекулярный вес	263,41
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$
$a, b, c, \text{Å}$	9,452(2), 11,168(2), 12,547(3)
$V, \text{Å}^3$	1324,6(5)
Z	4
$\lambda, \text{Å}$	0,7107
$d_{\text{выч}}, \text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,32
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,605
$(2\theta)_{\text{мас}}, \text{град.}$	66,80
Общее число / независ. отражений	6135 / 3878
Число отражений с $[F_0 > 4\sigma(F_0)]$	3521
Число уточняемых параметров	181
R -фактор ($F_0 > 4\sigma(F_0)$), wR_2	0,030, 0,075

* Константу спин-спинового взаимодействия затруднительно определить из-за наложения сигналов.

Т а б л и ц а 2

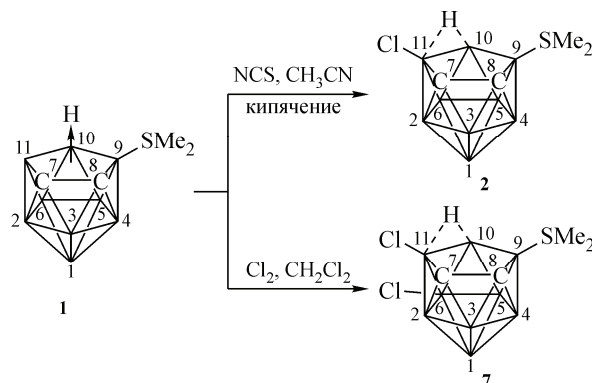
Основные длины связей (Å) в структуре 7

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
S(1)—C(1)	1,795(2)	B(1)—H(1)	1,06(2)	B(4)—C(8)	1,740(2)	C(7)—C(8)	1,551(2)
S(1)—C(2)	1,796(2)	B(2)—C(7)	1,714(2)	B(4)—B(5)	1,766(3)	C(7)—B(11)	1,618(2)
S(1)—B(9)	1,882(2)	B(2)—B(3)	1,750(3)	B(4)—B(9)	1,771(2)	C(7)—H(7)	0,942(19)
Cl(1)—B(6)	1,817(2)	B(2)—B(6)	1,767(2)	B(4)—H(4)	1,10(2)	C(8)—B(9)	1,600(2)
Cl(2)—B(11)	1,807(2)	B(2)—B(11)	1,815(2)	B(5)—B(9)	1,745(2)	C(8)—H(8)	0,90(3)
B(1)—B(2)	1,755(3)	B(2)—H(2)	1,08(2)	B(5)—B(6)	1,797(2)	B(9)—B(10)	1,772(2)
B(1)—B(4)	1,768(3)	B(3)—C(7)	1,720(3)	B(5)—B(10)	1,799(2)	B(11)—B(10)	1,860(2)
B(1)—B(3)	1,772(3)	B(3)—C(8)	1,733(2)	B(5)—H(5)	1,14(3)	B(11)—H(0)	1,34(2)
B(1)—B(5)	1,788(2)	B(3)—B(4)	1,771(3)	B(6)—B(11)	1,788(2)	B(10)—H(0)	1,17(2)
B(1)—B(6)	1,802(2)	B(3)—H(3)	1,08(3)	B(6)—B(10)	1,797(2)		

Результаты рентгеноструктурного эксперимента депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 867809. Данные могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные кристаллографические и экспериментальные данные 7 приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2 и 3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами установлено, что при действии элементарного хлора на раствор 9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ **1** в хлористом метиле при температуре 20—25 °C образуется индивидуальный дихлорзамещенный продукт 6,11- Cl_2 -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$. Реакция протекает 35 мин, выход продукта составляет 20 %. Процесс сопровождается деструкцией карборанового кластера, что объясняет низкий выход целевого дихлорпроизводного 7. Таким образом, нами показано, что, меняя хлорирующий агент, можно осуществлять направленный синтез моно- и дихлорзамещенных соединений **1** 11- Cl -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ [9] и 6,11- Cl_2 -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$.



Схема

Синтез хлорированных производных 11- Cl -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ и 6,11- Cl_2 -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$

Состав и строение соединения **7** подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{11}B , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B - ^{11}B COSY спектров и PCA.

В молекуле соединения **7** (рис. 1) атом S(1) имеет искаженную тригонально-пирамидальную конфигурацию, как отмечено в работах [9, 19—21], сумма валентных углов при этом атоме равна 307,4(1)°, выход атома S(1) из плоскости, проведенной через атомы C(1), C(2) и B(9), составляет 0,79 Å. Водородный мостик B(10)—H(0)...B(11) характеризуется параметрами: B(10)—H(0) 1,17(2), B(11)—H(0) 1,34(2) Å, \angle B(10)—H(0)...B(11) 96(1)°. Исследованное соеди-

Валентные углы (град.) в структуре 7

Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
C(1)—S(1)—C(2)	101,27(11)	B(2)—B(6)—B(11)	61,41(10)	C(7)—B(3)—B(4)	103,41(12)
C(1)—S(1)—B(9)	102,36(8)	B(2)—B(6)—B(5)	107,16(12)	C(8)—B(3)—B(4)	59,53(10)
C(2)—S(1)—B(9)	103,82(8)	B(11)—B(6)—B(5)	107,79(11)	B(2)—B(3)—B(4)	108,09(13)
B(2)—B(1)—B(4)	107,99(12)	B(2)—B(6)—B(10)	112,58(12)	C(7)—B(3)—B(1)	103,75(13)
B(2)—B(1)—B(3)	59,49(11)	B(11)—B(6)—B(10)	62,49(10)	C(8)—B(3)—B(1)	102,89(13)
B(4)—B(1)—B(3)	60,04(11)	B(5)—B(6)—B(10)	60,07(9)	B(2)—B(3)—B(1)	59,78(10)
B(2)—B(1)—B(5)	108,07(12)	B(2)—B(6)—B(1)	58,90(10)	B(4)—B(3)—B(1)	59,88(11)
B(4)—B(1)—B(5)	59,56(10)	B(11)—B(6)—B(1)	107,96(12)	B(10)—B(6)—Cl(1)	119,63(11)
B(3)—B(1)—B(5)	107,25(12)	B(5)—B(6)—B(1)	59,57(9)	B(1)—B(6)—Cl(1)	120,57(10)
B(2)—B(1)—B(6)	59,54(10)	B(10)—B(6)—B(1)	109,97(11)	C(8)—C(7)—B(11)	111,13(13)
B(4)—B(1)—B(6)	107,19(11)	B(2)—B(6)—Cl(1)	120,50(11)	C(8)—C(7)—B(2)	111,52(12)
B(3)—B(1)—B(6)	106,37(12)	B(11)—B(6)—Cl(1)	122,45(11)	B(11)—C(7)—B(2)	65,93(10)
B(5)—B(1)—B(6)	60,06(9)	B(5)—B(6)—Cl(1)	122,12(11)	C(8)—C(7)—B(3)	63,76(11)
C(7)—B(2)—B(3)	59,54(10)	B(2)—C(7)—B(3)	61,26(11)	B(11)—C(7)—B(3)	117,40(12)
C(7)—B(2)—B(1)	104,72(12)	C(7)—C(8)—B(9)	114,00(13)	C(7)—B(11)—B(10)	106,54(11)
B(3)—B(2)—B(1)	60,73(11)	C(7)—C(8)—B(3)	62,89(11)	B(6)—B(11)—B(10)	59,00(9)
C(7)—B(2)—B(6)	101,24(11)	B(9)—C(8)—B(3)	115,41(13)	B(2)—B(11)—B(10)	107,56(11)
B(3)—B(2)—B(6)	108,91(13)	C(7)—C(8)—B(4)	112,64(12)	Cl(2)—B(11)—B(10)	124,39(11)
B(1)—B(2)—B(6)	61,57(10)	B(9)—C(8)—B(4)	63,91(10)	B(9)—B(10)—B(6)	103,60(11)
C(7)—B(2)—B(11)	54,49(9)	B(3)—C(8)—B(4)	61,31(11)	B(9)—B(10)—B(5)	58,51(9)
B(3)—B(2)—B(11)	106,30(12)	C(8)—B(9)—B(5)	107,14(12)	B(6)—B(10)—B(5)	59,95(9)
B(1)—B(2)—B(11)	108,85(12)	C(8)—B(9)—B(4)	61,90(10)	B(9)—B(10)—B(11)	100,19(11)
B(6)—B(2)—B(11)	59,88(9)	B(5)—B(9)—B(4)	60,29(10)	B(6)—B(10)—B(11)	58,51(9)
C(7)—B(3)—C(8)	53,36(9)	C(8)—B(9)—B(10)	108,00(12)	B(5)—B(10)—B(11)	104,66(11)
C(7)—B(3)—B(2)	59,20(10)	B(5)—B(9)—B(10)	61,52(9)	B(9)—B(5)—B(4)	60,59(9)
C(8)—B(3)—B(2)	101,66(12)	B(4)—B(9)—B(10)	112,19(11)	B(9)—B(5)—B(1)	106,81(12)
C(8)—B(4)—B(5)	100,34(12)	C(8)—B(9)—S(1)	118,58(11)	B(4)—B(5)—B(1)	59,67(10)
C(8)—B(4)—B(1)	102,77(11)	B(5)—B(9)—S(1)	123,80(11)	B(9)—B(5)—B(6)	104,72(11)
B(5)—B(4)—B(1)	60,77(10)	B(4)—B(9)—S(1)	115,21(10)	B(4)—B(5)—B(6)	107,52(12)
C(8)—B(4)—B(3)	59,16(10)	B(10)—B(9)—S(1)	124,58(11)	B(1)—B(5)—B(6)	60,37(10)
B(5)—B(4)—B(3)	108,23(13)	C(7)—B(11)—B(6)	104,25(12)	B(9)—B(5)—B(10)	59,97(9)
B(1)—B(4)—B(3)	60,08(11)	C(7)—B(11)—B(2)	59,58(10)	B(4)—B(5)—B(10)	111,15(12)
C(8)—B(4)—B(9)	54,19(9)	B(6)—B(11)—B(2)	58,71(9)	B(1)—B(5)—B(10)	110,56(11)
B(5)—B(4)—B(9)	59,12(9)	C(7)—B(11)—Cl(2)	123,75(12)	B(6)—B(5)—B(10)	59,98(9)
B(1)—B(4)—B(9)	106,54(12)	B(6)—B(11)—Cl(2)	120,74(11)	B(5)—B(10)—H(0)	130,7(11)
B(3)—B(4)—B(9)	105,42(12)	B(2)—B(11)—Cl(2)	116,98(11)	B(11)—B(10)—H(0)	45,6(11)

нение неизоструктурно аналогичному бромсодержащему соединению [6,11-Br₂-9-Me₂S-7,8-C₂V₉H₉] [9], несмотря на значительное сходство в строении. Стоит отметить некоторое удлинение связи C(7)—C(8) 1,551(2) Å в соединении 7 по сравнению с 6 (1,540(3) Å) и незамещенным [9-Me₂S-7,8-C₂V₉H₁₁] (1,528(3) Å [14]). В то же время другие длины связей в 7 сопоставимы с аналогичными значениями в 6 (табл. 4). Расстояния Cl(1)—B(6) и Cl(2)—B(11) в 7 составляют 1,817(2) и 1,807(2) Å соответственно, что близко аналогичным значениям в работах [14—18].

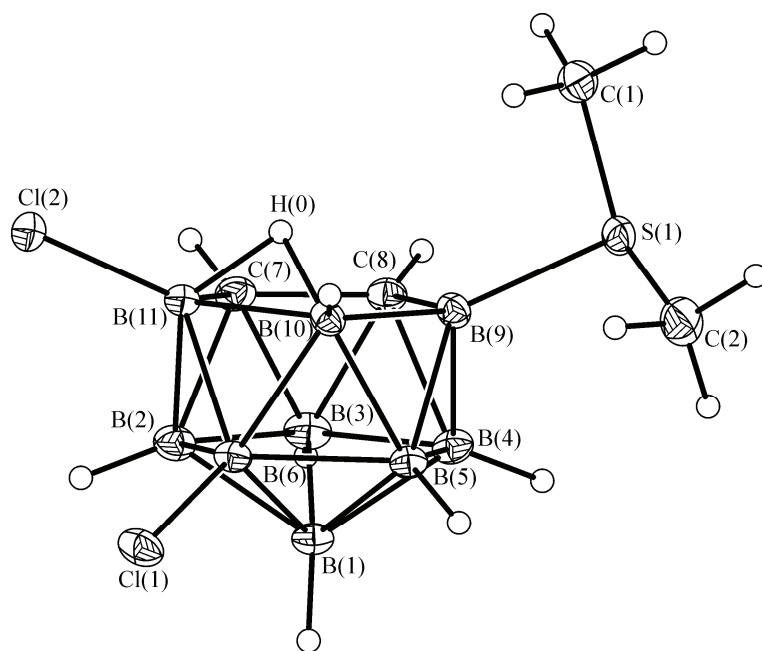


Рис. 1. Молекулярное строение соединения 7 (эллипсоиды тепловых колебаний 30 %)

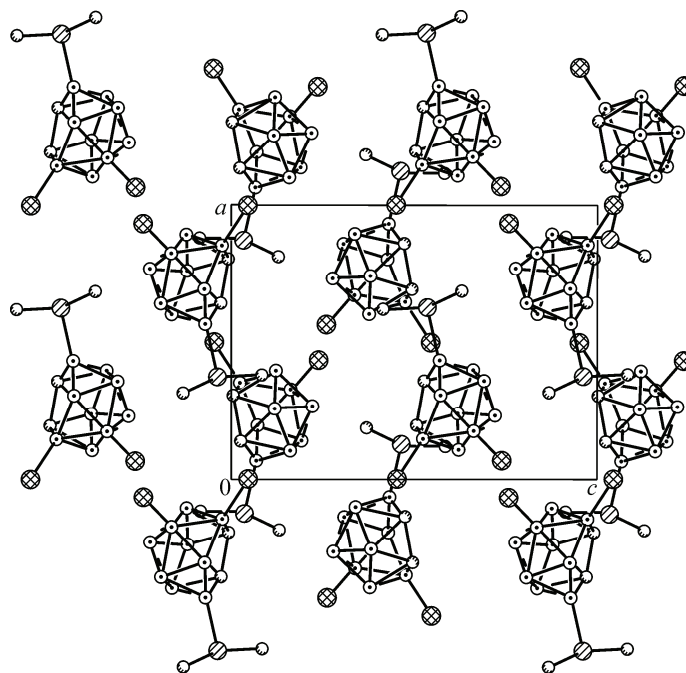


Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле соединения 7 в проекции на плоскость ac

В кристаллической структуре молекулы образуют ряды вдоль оси c , в которых и чередуются направления заместители Me_2S . Коротких межмолекулярных контактов в структуре не обнаружено. Упаковка молекул в кристалле изображена на рис. 2.

ВЫВОДЫ

Разработана методика направленного синтеза [6,11- Cl_2 -9- Me_2S -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$] и установлено, что его молекулярная структура отличается от аналогичного дибромпроизводного [6,11- Br_2 -9-

Сравнение длин связей d , Å в структурах 6 и 7

Связь	(6) [6,11-Br ₂ -9-Me ₂ S-7,8-C ₂ B ₉ H ₉]	(7) [6,11-Cl ₂ -9-Me ₂ S-7,8-C ₂ B ₉ H ₉]
B(9)—S(1)	1,882(2)	1,883(3)
C(8)—B(9)	1,600(2)	1,598(3)
C(7)—B(11)	1,618(2)	1,624(3)
B(9)—B(10)	1,772(2)	1,782(4)
B(11)—B(10)	1,860(2)	1,860(4)
B(2)—C(7)	1,714(2)	1,709(3)
B(2)—B(11)	1,815(2)	1,824(4)
B(6)—B(11)	1,788(2)	1,782(4)

Me₂S-7,8-C₂B₉H₉]. Мостиковый атом водорода в молекуле [6,11-Cl₂-9-Me₂S-7,8-C₂B₉H₉] находится на удалении от заместителя Me₂S, т.е. между атомами B(10) и B(11), что косвенно может свидетельствовать о большем электроноакцепторном влиянии группы Me₂S в сравнении с двумя атомами хлора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Satpathy R., Dash B.P., Maguire J.A., Hosmane N.S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2010. – **75**, N 9. – P. 995 – 1022.
2. *Grimes R.N.* Carboranes. – 2nd ed. – Elsevier Inc, 2011.
3. *Wilbur D.S.* Iodinated Borane Cage Molecules as X-ray Contrast Media US Patent N 5 489 673 Int.⁶ C07H 23/00; C07H 5/06; A61K 49/04. Date of Patent: 1996, 6 Febr. Filed: 1993, 16 Aug.
4. *Wilbur D.S.* Iodinated Borane Cage Molecules as X-ray Contrast Media US Patent N 5 679 322 Int.⁶ A61K 33/18. Date of Patent: 1997, 21 Oct. Filed: 1996, 5 Feb.
5. *Аляпышев М.Ю.* Экстракция радионуклидов диамидами дипиколиновой кислоты. Дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург: НПО Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, 2008.
6. *Шшикин Д.Н., Галкин Б.Я., Федоров Ю.С. и др.* // Радиохимия. – 2003. – **45**, № 6. – С. 519 – 522.
7. *Смирнов И.В.* Экстракция актинидов и продуктов деления полифункциональными и макроциклическими соединениями: общие закономерности и применение при переработке ВАО: Дис. ... докт. хим. наук. – Санкт-Петербург: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2009.
8. *Елисеев И.И.* Диамиды дикарбоновых кислот — экстрагенты и ионофоры для извлечения и определения радионуклидов. Дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург: НПО Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, 2011.
9. *Timofeev S.V., Rudakov D.A., Rakova E.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 2007. – **692**, N 23. – P. 5133 – 5140.
10. *Поткин В.И., Рудаков Д.А.* Синтез галогензамещенных додекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов // Химия и технология новых веществ и материалов. Сб. научн. трудов. Под ред. В.С. Солдатов и др. – Минск. – 2008. – Вып. 2. – С. 337 – 373.
11. *Рудаков Д.А., Поткин В.И.* // Вести НАН Б, сер. хим. наук. – 2009. – № 4. – С. 69 – 72.
12. *Sheldrick G.M.* SHELX 97, University of Gottingen, Germany, 1997.
13. Agilent. CrysAlis PRO Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2010.
14. *Cowie J., Hamilton E.J.M., Laurie J.C.V., Welch A.J.* // Acta Crystallogr., Sect. C 44. – 1988. – N 9. – P. 1648 – 1650.
15. *Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A. et al.* // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2002. – **67**, N 7. – P. 936 – 948.
16. *Planas J.G., Teixidor F., Vinas C., Light M.E., Hursthouse M.B.* // Chem. Eur. J. – 2007. – **13**, N 9. – P. 2493 – 2502.
17. *Holub J., Jelinek T., Hnyk D. et al.* // Chem. Eur. J. – 2001. – **7**, N 7. – P. 1546 – 1554.
18. *Hurlburt P.K., Miller R.L., Abney K.D. et al.* // Inorg. Chem. – 1995. – **34**, N 21. – P. 5215 – 5219.
19. *Franken A., Kilner C.A., Thornton-Pett M., Kennedy J.D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2002. – **67**, N 7. – P. 869 – 912.
20. *Corsini M., Zanello P., Kudinov A.R. et al.* // J. Solid State Electrochem. – 2005. – **9**. – P. 750.
21. *Nunez R., Tutusaus O., Teixidor F. et al.* // Chem. Eur. J. – 2005. – **11**, N 19. – P. 5637 – 5647.