

УДК 541.49

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ КРАУН- И АЗАКРАУН-ЭФИРОВ С ФТОРМЕТАЛЛАТАМИ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА**© 2009 М.С. Фонарь<sup>1\*</sup>, Н.Г. Фурманова<sup>2\*</sup>, Ю.А. Симонов<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт прикладной физики АН Республики Молдова, Кишинев<sup>2</sup>Институт кристаллографии РАН, Москва

Статья поступила 9 декабря 2008 г.

Выполнено систематическое рентгеноструктурное исследование продуктов взаимодействия оксидов (фторидов) Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) и Ta(V) с краун-эфирами (КЭ) в водных растворах плавиковой кислоты. Показано, что кислородсодержащие краун-эфиры образуют оксониевые комплексы с гексафторметаллат-анионами  $[\text{NbF}_6]^-$  и  $[\text{TaF}_6]^-$ . В двух системах, [цис-син-цис—ДЦГ18К6·H<sub>3</sub>O][TaF<sub>6</sub>] и [Б18К6·H<sub>3</sub>O][TaF<sub>6</sub>], обнаружено явление супрамолекулярной изомерии, обусловленное изменением конформации макроцикла либо частичным перераспределением межмолекулярных водородных связей. Использование в качестве экстрагентов азакраун-эфиров позволило извлечь в виде кристаллических комплексов состава  $[(\text{HA}15\text{K}5)_2][\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]$  и  $[(\text{HA}18\text{K}6 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{A}18\text{K}6 \cdot \text{H}_2\text{O})] \times \times [(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_2\text{F}_9\text{O}]$  уникальные гидролитически нестойкие анионы, продукты неполного замещения атомов кислорода атомами фтора в исходных оксидах. В комплексах  $[(18\text{K}6)(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[(\text{HA}18\text{K}6)(\text{M}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  и  $[(\text{H}_2\text{DA}18\text{K}6) \times \times (\text{M}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (M = Zr, Hf) металлы извлекаются в виде одинаковых анионов  $(\text{M}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^{2-}$  со сходной топологией. Проведенное исследование показало безусловную перспективность макроциклических комплексонов для извлечения Zr(IV), Hf(IV), Nb(V) и Ta(V) из фторсодержащих водных растворов.

**Ключевые слова:** краун-эфир, водородные связи, фторметаллаты.

Фторидные комплексы циркония(IV), гафния(IV), ниобия(V) и тантала(V) являются ключевыми соединениями в технологии извлечения, разделения и очистки указанных металлов от примесей. В основе метода лежит процесс экстракции или дробной кристаллизации фторокомплексов из кислых водных растворов [ 1 ]. Необходимым элементом эффективного управления этим процессом являются данные о состоянии фторокомплексов в растворах. Они могут быть получены косвенным путем с использованием специфических комплексообразующих свойств краун- и азакраун-эфиров (КЭ), которые стабилизируют фторокомплексы в составе кристаллических соединений "гость—хозяин" (Г—Х). Таким образом, выяснение состава и строения соединений Г—Х, продуктов взаимодействия в системах  $\text{H}_n\text{MF}_6\text{—H}_2\text{O—КЭ}$  (M = Zr(IV), Hf(IV), n = 2; M = Nb(V), Ta(V), n = 1) представляет интерес в плане моделирования взаимодействия во фторидных экстракционных системах с участием нейтральных O-содержащих или протонирующихся в кислых средах N-содержащих экстрагентов. Изучены комплексы КЭ с полостями разного размера со щелочными [ 2 ], щелочно-земельными металлами [ 3 ], а также с Ag(I) [ 4 ], Au(III) [ 5 ], Pb(II) [ 6 ], Cd(II) [ 7 ], UO<sub>2</sub>(II) [ 8 ], Bi(III) [ 9 ] и лантаноидами [ 10 ]. В недавно появившемся обзоре [ 11 ] подробно рассмотрена роль КЭ в качестве стабилизирующих лигандов для оксониевых ионов различной нуклеарности для целого ряда комплексов, подчеркнут решающий фактор размера макроцикла в реализации структурных мотивов, рассмотрены геомет-

\* E-mail: fonari.xray@phys.asm.md, simonov.xray@phys.asm.md, furm@ns.crys.ras.ru

рические характеристики оксониевых ионов. На обширном материале продемонстрировано, что 18К6 инкапсулирует простейший ион оксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  планарной и пирамидальной геометрии. Показано, что для оксониевого катиона  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  возможны три геометрических изомера: *цис*- (линейный), *транс*- (линейный) и *гош*- (нелинейный) с расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$ , меньшим или равным 2,48 Å, и расстоянием  $\text{O}-\text{H}$  с участием обобществленного атома водорода, равным 1,1 Å. Отмечено, что известно менее 10 структур краун-эфиров, стабилизирующих катион  $[\text{H}_7\text{O}_3]^+$ , который имеет, как правило, угловое строение с углом при центральном атоме кислорода в интервале 105—116° и выраженной асимметрией в расстояниях  $\text{O}\cdots\text{O}$ , принимающих значения 2,45 и 2,55 Å. Автором [11], кроме того, приведен и редкий пример линейного ассоциата  $[\text{H}_7\text{O}_3]^+$  в составе комплекса  $[\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{H}_5\text{O}_2(12\text{C}_4)_2][\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Центральный ион оксония занимает в нем положение в центре инверсии, что приводит к исчезновению асимметрии в расстояниях  $\text{O}\cdots\text{O}$ , которые становятся равными 2,594(9) Å. В обзоре прослежены закономерности перехода от соединений включения оксониевых катионов в макроциклическую полость до их замещения конкурирующими катионами металлов, продемонстрирован решающий фактор соответствия радиуса катиона металла (иона оксония) размеру макроцикла, показан вклад анионов (галогенид- и оксогалогенидсодержащих) в супрамолекулярную архитектуру. В этой статье мы имеем возможность дополнить список соединений, упомянутых в [11], изученными нами соединениями ниобия и тантала.

Посвящая настоящую статью памяти Георгия Борисовича Бокия, хотелось бы отметить, что Г.Б. Бокий много занимался изучением фторидов. Им с соавторами опубликовано два обзора по структурам соединений фтора [12, 13]. В то же время его внимание привлекала возможность существования в кристаллах катиона оксония [14]. Таким образом, настоящий обзор включает обе эти области интересов Георгия Борисовича.

На момент начала настоящих исследований структурный материал по комплексам фторидов ниобия и тантала с КЭ отсутствовал, а для Zr/Hf был ограничен одним соединением,  $[(18\text{K}6)(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$  [15]. Проведенный нами анализ Кембриджской базы структурных данных [16] позволяет сделать заключение, что комплексы КЭ с фторсодержащими анионами изучались эпизодически. С другой стороны, наши предыдущие исследования гидролитических превращений кремнефтороводородной кислоты в водных растворах в присутствии КЭ оказались чрезвычайно плодотворными, поскольку представили структурные доказательства стабилизации в твердом теле в составе комплексов таких "экзотических" частиц, как  $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{SiF}_5]^-$ ,  $[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  [17]. Все эти предпосылки определили систематическое исследование, основные результаты которого кратко суммированы ниже.

Настоящее сообщение состоит из двух основных разделов, посвященных: а) оксониевым комплексам кислородсодержащих КЭ с гексафторниобат- и гексафтортанталат-анионами, в которых решающим фактором, влияющим на состав экстрагируемого оксониевого катиона, является размер макроцикла, и б) проявлению темплатного эффекта КЭ при извлечении новых или редко встречающихся анионов, а также при построении или воспроизведении структурных мотивов в близких по составу системах. Основные результаты недавно опубликованы [18—23], поэтому в данном обзоре приведены обобщенные рентгеноструктурные данные для групп соединений. В таблице приведен список соединений, обсуждаемых ниже. Следует отметить, что особенностью практически всех изученных нами комплексов является достаточно низкое качество кристаллов. Это не всегда позволяет надежно локализовать функциональные атомы водорода (тем более в присутствии тяжелых металлов) и достоверно обсуждать геометрию оксониевых катионов. Независимо от исходных соединений (оксиды или фториды металлов), реакции получения комплексов проводили в кислой среде, создаваемой водным раствором плавиковой кислоты. Исходя из условий реакций, с большой степенью вероятности можно было прогнозировать получение ионных соединений. При использовании  $\text{O}$ -содержащих макроциклов во всех случаях получены оксониевые комплексы с гексафторметаллатами  $[\text{NbF}_6]^-$  (комплексы 1, 3, 6, 9, 14, 16) и  $[\text{TaF}_6]^-$  (комплексы 2, 4, 5, 7, 8, 10—13, 15, 17). Близость атомных радиусов определяет и близость межатомных расстояний в обоих координационных полиэдрах. Оба аниона ха-

## Список изученных комплексов

Номер комплекса	Краун-эфир	Состав комплекса	Литература
1	18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{K6}][\text{NbF}_6]$	[ 18 ]
2	18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot 18\text{K6}][\text{TaF}_6]$	[ 18 ]
3	Цис-син-цис-дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ДЦГ}18\text{K6}][\text{NbF}_6]$ (триклинный полиморф)	[ 19 ]
4	Цис-син-цис-дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ДЦГ}18\text{K6}][\text{TaF}_6]$ (триклинный полиморф)	[ 19 ]
5	Цис-син-цис-дициклогексано-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ДЦГ}18\text{K6}][\text{TaF}_6]$ (моноклинный полиморф)	[ 19 ]
6	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Б}18\text{K6}][\text{NbF}_6]$ (ромбический полиморф)	[ 20 ]
7	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Б}18\text{K6}][\text{TaF}_6]$ (ромбический полиморф)	[ 20 ]
8	Бензо-18К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Б}18\text{K6}][\text{TaF}_6]$ (моноклинный полиморф)	[ 20 ]
9	Дифенил-20К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ДФ}20\text{K6}][\text{NbF}_6]$	[ 21 ]
10	Дифенил-20К6	$[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ДФ}20\text{K6}][\text{TaF}_6]$	[ 21 ]
11	Бензо-12К4	$[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{Б}12\text{K4})_2][\text{TaF}_6]$	[ 18 ]
12	Бензо-15К5	$[\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{Б}15\text{K5})_2][\text{H}_5\text{O}_2 \cdot (\text{Б}15\text{K5})_2][\text{TaF}_6]_2$	[ 18 ]
13	15К5	$[\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 15\text{K5}][\text{TaF}_6]$	[ 18 ]
14	Тетрабензо-30К10	$[\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{ТБ}30\text{K10}][\text{NbF}_6]$	[ 22 ]
15	Тетрабензо-30К10	$[\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{ТБ}30\text{K10}][\text{TaF}_6]$	[ 22 ]
16	[1.5]Дибензо-18К6	$[\text{H}_7\text{O}_3 \cdot ([1.5]\text{ДБ}18\text{K6})_2][\text{NbF}_6]$	[ 21 ]
17	[1.5]Дибензо-18К6	$[\text{H}_7\text{O}_3 \cdot ([1.5]\text{ДБ}18\text{K6})_2][\text{TaF}_6]$	[ 21 ]
18	Аза-15К5	$[(\text{НА}15\text{K5})_2][\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]$	[ 23 ]
19	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K6} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{А}18\text{K6} \cdot \text{H}_2\text{O})][(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_2\text{F}_9\text{O}]$	[ 23 ]
20	18К6	$[(18\text{K6})(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$	[ 15 ]
21	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K6})(\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	[ 23 ]
22	Аза-18К6	$[(\text{НА}18\text{K6})(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	[ 23 ]
23	1,10-Диаза-18К6	$[(\text{H}_2\text{ДА}18\text{K6})(\text{Zr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	[ 23 ]
24	1,10-Диаза-18К6	$[(\text{H}_2\text{ДА}18\text{K6})(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	[ 23 ]

рактируются геометрией слегка искаженного октаэдра с валентными углами *цис*- F—M—F (M = Nb, Ta), близкими к 90°, и длинами связей F—M в интервале 1,84—1,90 Å для обоих анионов. Разброс в значениях определяется разной степенью вовлеченности атомов фтора в межмолекулярные взаимодействия  $\text{CH}_{\text{краун}} \cdots \text{F}$ . Как видно из таблицы, большинство гексаденатных КЭ образуют классический макроциклический катион  $[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{КЭ}]^+$ , в котором ион оксония центрирует макроциклическую полость за счет образования трех классических или бифуркатных водородных связей. Так ведут себя 18К6, его ближайший замещенный аналог *цис-син-цис*-ДЦГ18К6, Б18К6, ДФ20К6 (кратчайшие расстояния  $\text{O}_{\text{оксоний}} \cdots \text{O}_{\text{краун}}$  равны 2,777 и 2,708 Å в **2**, находятся в интервале 2,553—2,901 Å в **4**, 2,589—2,793 Å в **8**, 2,504—2,589 Å в **9**). Общей закономерностью строения этих комплексов является соответствие размеров 18-членной гексаденатной макроциклической полости триподному иону оксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ . Связанный с макроциклическим катионом анион участвует лишь в невалентных взаимодействиях  $\text{CH} \cdots \text{F}$ . На рис. 1 приведены два примера организации таких комплексов.

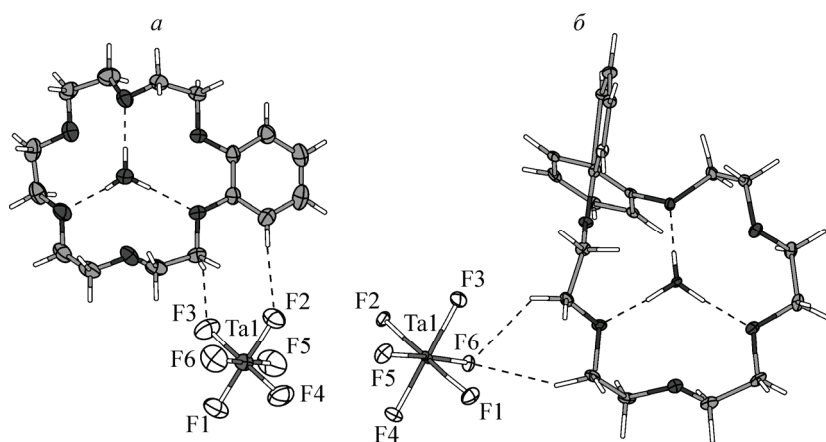
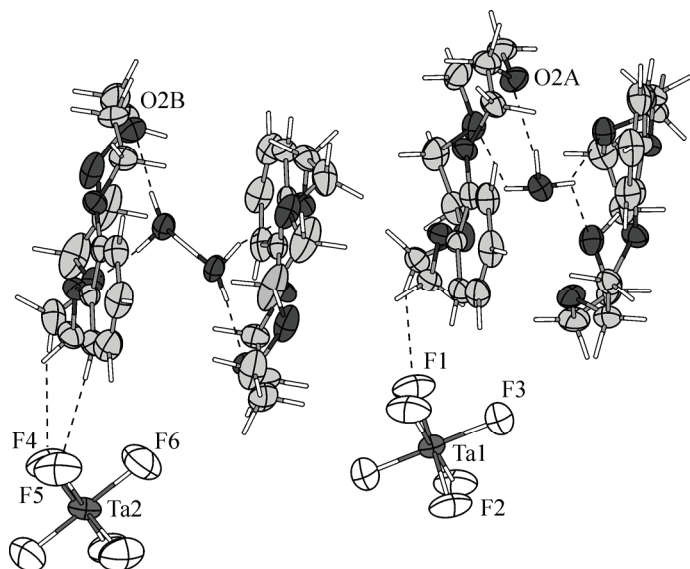


Рис. 1. Размещение иона оксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  в полости гексадентатных макроциклов в комплексах **7** (а) и **10** (б). Указанные  $\text{O}\cdots\text{O}$ ,  $\text{H}\cdots\text{F}$ ,  $\text{C}\cdots\text{F}$  и  $\text{CHF}$  имеют значения 2,608—2,750; 2,50 и 2,58; 3,421 и 3,447 Å; 171 и 149° (а); 2,508—2,595; 2,53 и 2,60; 3,239 и 3,454 Å; 144 и 128° (б)

тиона оксония в полости, что приводит к образованию сэндвича в случае Б12К4 (**11**) и цепочечного мотива с чередованием 15К5 и катионов  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  (комплекс **13**). Подобные примеры описаны в литературе [11]. Введение фенильного заместителя в молекулу 15К5 существенно изменяет организацию комплекса **12** в сравнении с **13**. Независимая часть элементарной ячейки комплекса **12** содержит два независимых аниона  $[\text{TaF}_6]^-$  в центрах симметрии и две кристаллографически независимых молекулы Б15К5 (А и В) в общем положении (рис. 2). Между двумя молекулами А в центре симметрии находится катион  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  (расстояния  $\text{O}_{\text{оксоний}}\cdots\text{O}_{\text{краун}}$  2,740—3,272 Å), а между двумя молекулами В — два атома О, связанные центром симметрии и находящиеся на расстоянии 2,44 Å друг от друга, что позволяет трактовать их как катион  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  (расстояния  $\text{O}_{\text{оксоний}}\cdots\text{O}_{\text{краун}}$  2,652—3,134 Å). Система с катионом  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$  между двумя циклами 15К5 известна для комплекса  $[\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 15\text{K5}][\text{MoCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [56], но наличие в одной структуре сэндвичей двух разных типов ранее не было описано.

Макроциклы с числом атомов кислорода больше 6 потенциально дают возможность для размещения в полости макроциклической молекулы олигомеров ионов оксония. Примером может служить комплекс ДБ24К8 с тетрахлоауратом оксония состава  $[\text{ДБ24К8} \cdot \text{H}_5\text{O}_2][\text{AuCl}_4]$  с размещением двухчленного оксониевого кластера внутри макроциклической полости [5]. Аналогичным образом действует изученный нами макроцикл тетрабензо-30К10 (комплексы **14**, **15**), полость которого велика для размещения одного катиона  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ , поэтому КЭ капсулирует гидрат гидроксония  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , в котором расстояние между атомами кислорода составляет 2,353 Å. Подобное же сокращенное расстояние  $\text{O}\cdots\text{O}$ , равное 2,360 Å, найдено в структуре  $[(\text{H}_5\text{O}_2)_{0,5}(\text{H}_3\text{O})_{0,5}][\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot (12\text{K4})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [24]. ТБ30К10 в этих комплексах существенно



изменяет свою конформацию в сравнении с S-образной конформацией исходного ТБ30К10. Макроцикл принимает седловидную форму с "многоуровневым" расположением атомов кислорода (рис. 3). Интересно отметить, что конформационно более гибкий ДБ30К10 размещает в своей полости два изолированных иона оксония

Рис. 2. Два типа сэндвичей в структуре **12**. Указанные  $\text{O}\cdots\text{O}$ ,  $\text{H}\cdots\text{F}$ ,  $\text{C}\cdots\text{F}$  и  $\text{CHF}$  имеют значения 2,740—2,869 Å (сэндвич А, помечен атом O2A); 2,652 и 2,707 Å (сэндвич В, помечен атом O2B); 2,55, 2,55 и 2,63; 3,274, 3,314 и 3,280 Å; 129, 141 и 125°

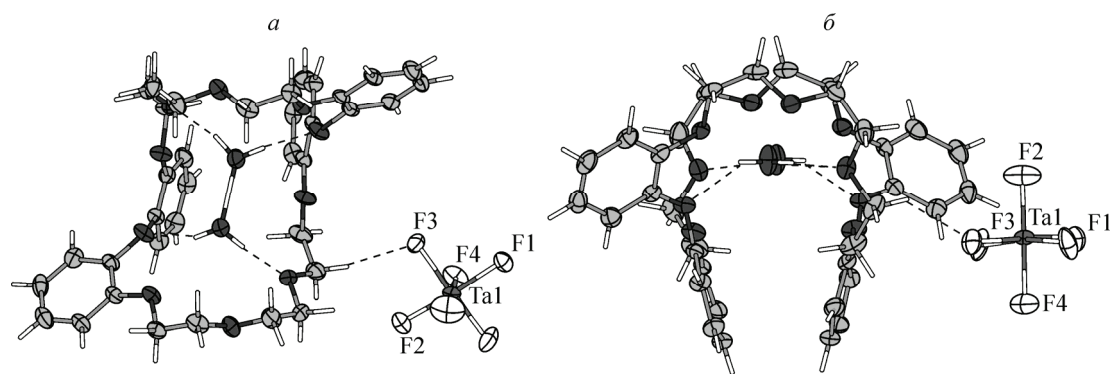


Рис. 3. Структура комплекса **15**. Вид сверху (а) и сбоку (б). Указанные  $O\cdots O$ ,  $H\cdots F$ ,  $C\cdots F$  и  $CH\cdots F$  имеют значения 2,676 и 2,861; 2,56; 3,341 Å;  $\angle CHF$  137°

$[H_3O]^+$  в составе комплексов  $[(H_3O)(ДБ30К10)][WOC_4(H_2O)]_2$  и  $[(H_3O)(ДБ30К10)][W(CO)_4Cl_3]_2 \times (C_6H_5CH_3)_2$  [ 25 ].

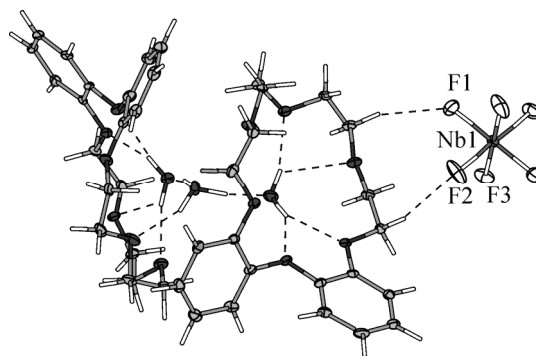
В случае другого бифенильного производного, [1.5]ДБ18К6, в котором близко расположенные фенильные заместители создают стерические препятствия, триподный ион оксония не может разместиться в полости макроцикла из-за уменьшения числа доступных для взаимодействия атомов кислорода лиганда. Это приводит к образованию трехчленного оксониевого кластера  $[H_7O_3]^+$  ( $H_2O\cdots H_3O^+\cdots H_2O$ , расстояния  $O\cdots O$  2,601 и 2,293 Å, угол  $OOO$  98°), капсулированного двумя молекулами КЭ с образованием положительно заряженного ассоциата, а состав конечного продукта описывается формулой  $[(KЭ)_2 \cdot H_7O_3][MF_6]$  (рис. 4).

Обратим внимание на то, что из-за введения в макроцикл близко расположенных фенильных заместителей [1.5]ДБ18К6 имитирует пентадентатный лиганд типа 15К5, что подтверждается строением описанных в литературе оксониевых комплексов 15К5 и 12К4 с аурат-анионами в качестве противоионов, которые имеют сэндвичевую структуру с инкапсулированными между двумя циклами оксониевыми кластерами состава  $[H_7O_3]^+$  и  $[H_5O_2]^+$  [ 11 ].

Заключая этот раздел, следует отметить, что кроме комплекса **13**, в котором молекула 15К5, подобно  $[H_5O_2 \cdot 15К5][MoOC_4(H_2O)]$  [ 56 ], выполняет мостиковую функцию между катионами  $[H_5O_2]^+$ , генерируя  $H$ -связанную цепь, в исследованных соединениях макроциклы инкапсулируют оксониевые катионы с образованием кластеров 1:1 или 2:1. Во всех комплексах этой группы отсутствуют прямые контакты типа катион оксония — анион, а противоионы объединены в кристалле за счет множественных слабых взаимодействий  $CH\cdots F$  по принципу "слоистого пирога" (рис. 5) с чередованием рядов макроциклических катионов и гексафторметаллат-анионов.

На примере двух систем, комплексы **4—5** и **7—8**, установлено, что в зависимости от способа синтеза (исходные металлсодержащие соединения — соответствующие оксиды или фториды) в системе могут быть получены супрамолекулярные изомеры, соединения, имеющие одинаковый состав, но кристаллизующиеся в различных пространственных группах (см. рис. 5). Если в системе  $[H_3O \cdot Б18К6][TaF_6]$  (комплексы **7**, **8**) различия между полиморфами проявляются лишь на упаковочном уровне, то в **4**, **5** зафиксированы конформационные различия макроциклического остова молекулы ДЦГ18К6.

Рис. 4. Структура комплекса **17**. Указанные  $O\cdots O$ ,  $H\cdots F$ ,  $C\cdots F$  и  $CH\cdots F$  имеют значения 2,859—3,014; 2,43 и 2,55; 3,296 и 3,432 Å; 146 и 149°



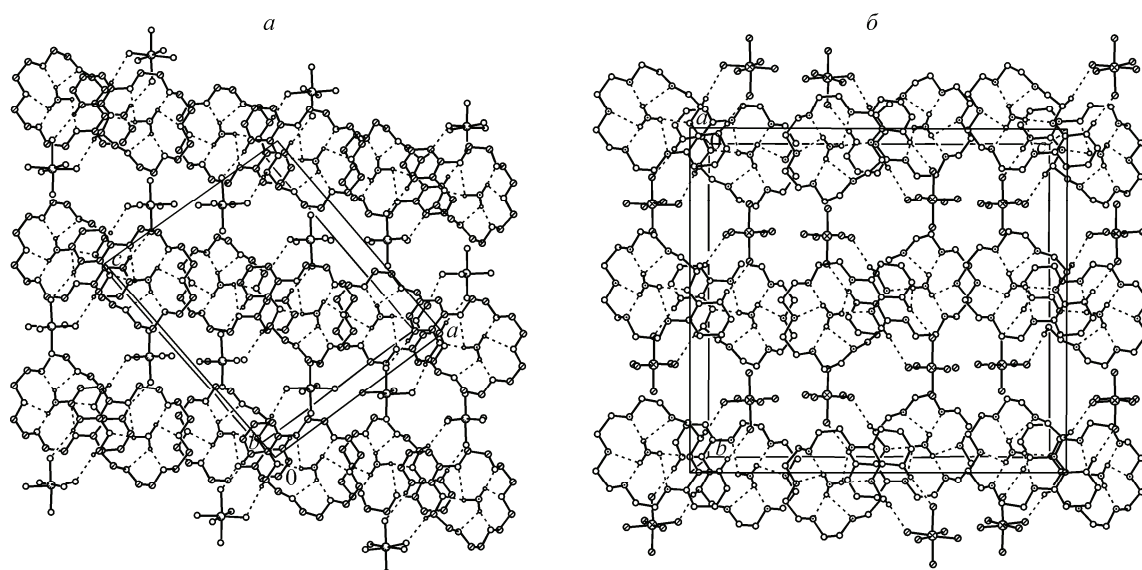
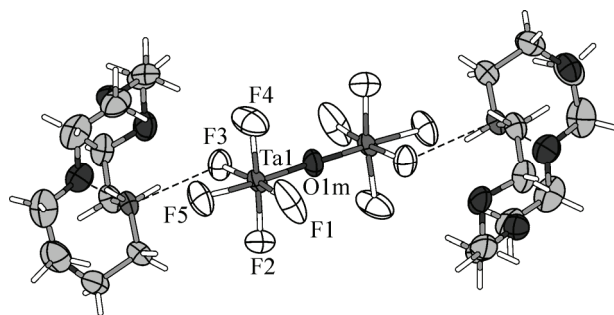


Рис. 5. Упаковка в кристалле моноклинного (а) и ромбического (б) полиморфа для системы  $[(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B18K6})][\text{TaF}_6]$

В ходе дальнейших исследований обнаружено существенное отличие комплексов аза-КЭ от комплексов классических КЭ. В кислой среде, создаваемой плавиковой кислотой, использование аза-КЭ А15К5 и А18К6 приводит к протонированию аза-групп макроцикла и извлечению редких металлсодержащих анионов. Так, в системе  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HF—H}_2\text{O—A15K5}$  получен ионный комплекс **18** состава  $[(\text{HA15K5})_2][\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]$  (рис. 6). Дианион  $[\text{Ta}_2\text{F}_{10}\text{O}]^{2-}$  и два монокациона  $[\text{HA15K5}]^+$  связаны в комплекс водородной связью  $\text{NH} \cdots \text{F}$ ,  $\text{N} \cdots \text{F}$  2,886 Å. Атом тантала имеет октаэдрическое окружение с расстояниями  $\text{Ta—F}$  1,847—1,908 Å и *цис*-углами  $\text{FTaF}$  86,1—93,8°. Конформация макроцикла фиксирована внутримолекулярной водородной связью  $\text{NH} \cdots \text{O}$ ,  $\text{N} \cdots \text{O}$  2,835 Å. Изученный нами комплекс представляет собой второй пример стабилизации такого биядерного аниона после *бис*(тетраэтиламмоний)- $\mu$ -оксо-*бис*(пентафторотантала(V)) [26].

Взаимодействие в системе  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—HF—H}_2\text{O—A18K6}$  привело к получению соединения состава  $[(\text{HA18K6} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{A18K6} \cdot \text{H}_2\text{O})][(\text{H}_2\text{O})\text{Nb}_2\text{F}_9\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**19**). Независимая часть элементарной ячейки, представленная на рис. 7, а, включает анион  $[(\text{H}_2\text{O})\text{NbF}_4\text{ONbF}_5]^-$ , два макроцикла (монокатион А и нейтральную молекулу В, оба центрированные молекулами воды) и мостиковую молекулу воды  $\text{O}3\text{w}$ . Анион  $[(\text{H}_2\text{O})\text{NbF}_4\text{ONbF}_5]^-$  построен из октаэдров  $(\text{H}_2\text{O})\text{NbF}_4\text{O}$  и  $\text{ONbF}_5$  с обобществленным атомом кислорода  $\text{O}1\text{m}$  (см. рис. 7, б). Это первый известный авторам пример несимметричного биядерного акваниобийоксофторида и второй после *бис*(этилендиаминий)- $\mu$ -оксо-*бис*[тетрафторооксоиниобия(V)],  $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_2[(\text{NbF}_5\text{O})_2\text{O}]$  [27] пример биядерного комплекса ниобия. Анион имеет уголковое строение с углом при мостиковом атоме кислорода 158,4° и расстоянием между атомами ниобия 4,008 Å. Геометрия двух октаэдров ниобия до-



вольно близка: максимальному расстоянию  $\text{Nb1—O}1\text{w}$  2,310(3) Å соответствует максимальное же однотипное расстояние  $\text{Nb2—O}1\text{m}$  2,346(3) Å во втором октаэдре, в то время как кратчайшему расстоянию  $\text{Nb1—O}1\text{m}$  1,732(3) Å соответствует кратчайшее же расстояние  $\text{Nb2—F9}$  1,709(3) Å во втором окта-

Рис. 6. Строение комплекса **18**

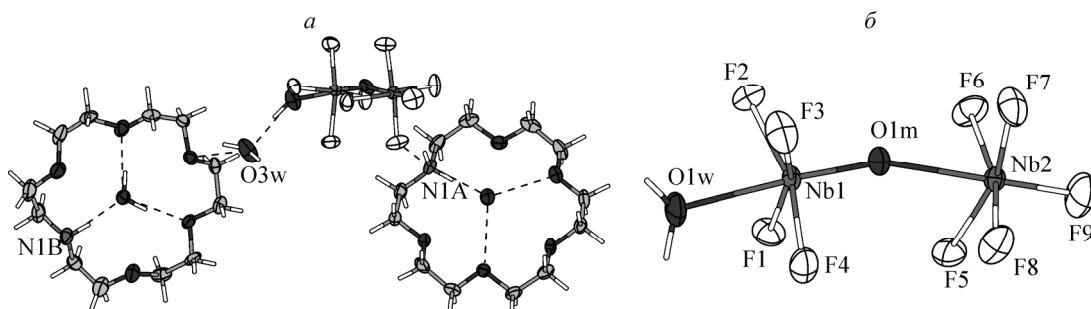


Рис. 7. Строение комплекса **19**: *a* — содержимое независимой части элементарной ячейки, *б* — строение аниона  $[(\text{H}_2\text{O})\text{NbF}_4\text{ONbF}_5]^-$

эдре и т.п. Найденная в анионе  $[\text{Nb}_2\text{F}_9(\text{O})(\text{H}_2\text{O})]^-$  *транс*-ориентация молекулы воды относительно оксомостики согласуется с теоретическими представлениями о *транс*-влиянии в гетеролигандных металлокомплексах с  $d^0$ -конфигурацией центрального атома [26, 28, 29]. Интересно отметить, что в формально близком по составу димерном анионе  $[\text{Nb}_2\text{F}_8\text{O}_3]^{4-}$  [27] кратносвязанные атомы кислорода находятся в *цис*-позициях к оксомостику, что также характерно для октаэдрических фторокомплексов  $d^0$ -металлов с кратносвязанными лигандами [29]. В кристалле анионы посредством водородных связей  $\text{OH}\cdots\text{F}$  ассоциированы в цепь. Анализ системы водородных связей, а также существенные различия в конформации макроциклов *A* и *B* подтверждают предположение о сосуществовании в кристалле нейтральной и протонированной форм А18К6. Молекула воды  $\text{O}3\text{w}$  служит мостиком между цепями неорганических анионов и рядами макроциклов. Таким образом, компоненты структуры объединены в двумерный слой (рис. 8).

Интерес к фторокомплексам  $\text{Zr}(\text{IV})$  и  $\text{Hf}(\text{IV})$ , связанный главным образом с их использованием в процессах фторидной металлургии [1, 2], стимулировал интенсивные структурные исследования этих соединений [30, 31]. Известно, что в кислых водных растворах фторокомплексов гафния с отношением  $\text{HF}:\text{Hf} > 1$  в качестве доминирующей формы выступает анион  $[\text{HfF}_6]^{2-}$ . В то же время, стереохимия кристаллических фторокомплексов гафния характеризуется значениями координационных чисел (КЧ) от 6 до 8, причем для таких комплексов наблюдается тенденция к реализации  $\text{КЧ} > 6$  и разнообразных по геометрии координационных полиэдров. Как показано в [30, 31], особенности строения фторогафниевого анионов в значительной степени определяются атомным отношением  $\text{HF}:\text{Hf}$  и могут зависеть от природы внешнесферных катионов, в том числе "ониевого" типа (катионы гидроксония, аммония, алкиламмония), образующих с фторолигандами Н-связи типа  $\text{OH}\cdots\text{F}$ . Определенное дифференцирующее влияние на состав и строение кристаллизующихся из водных растворов фторокомплексов гафния могут оказывать и способные к Н-связыванию КЭ, выступая в качестве внешнесферных лигандов [32, 33], однако сведения о продуктах взаимодействия в таких системах в литературе отсутствовали. В системе  $\text{HfO}_2\text{—HF—H}_2\text{O—КЭ}$  в зависимости от использованного макроцикла (18К6, А18К6, ДА18К6) получены 5 кристаллических комплексов (**20—24**, см. таблицу). Комплексы в парах  $\text{Zr—Hf}$  изоструктурны, поэтому описание приведено только для одного из них. Как видно из приведенных брутто-формул, все комплексы имеют один общий структурный фрагмент — неорганический анион состава  $[\text{M}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Во всех структурах строение этого аниона сходно незави-

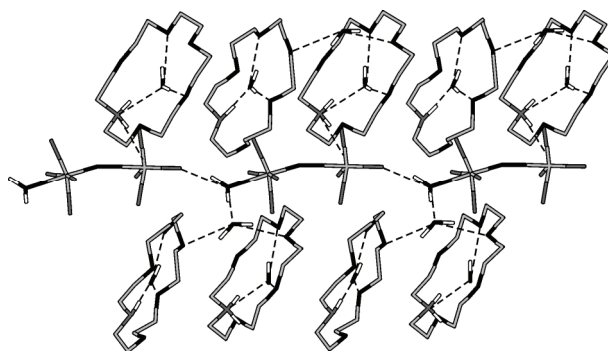


Рис. 8. Фрагмент слоя в комплексе **19**. Показаны только функциональные атомы водорода

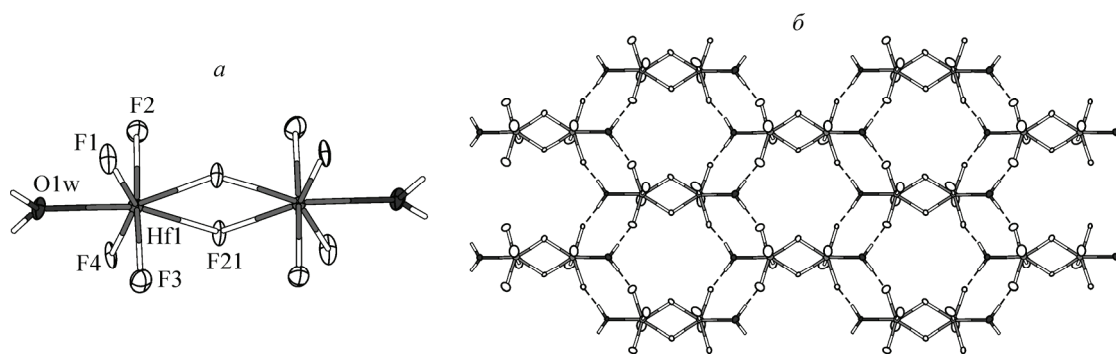


Рис. 9. Структура *a* — аниона  $[\text{Hf}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  и *b* — несущего отрицательный заряд неорганического слоя в комплексах **20**, **22**, **24**

симо от металла и от собственной симметрии аниона (*P*-1 или *P*1) (рис. 9). Двухъядерный комплексный анион  $[\text{Hf}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  построен из двух слегка искаженных пентагональных бипирамид, соединенных общим ребром F—F (расстояния Hf···Hf' 3,597 Å). В одной из экваториальных вершин бипирамиды на продолжении линии Hf···Hf' расположены координированные молекулы воды. Двойной фторный мостик слегка асимметричен, расстояния: Hf—F21 2,129 и 2,151 Å. Угол Hf1F21Hf1' 114,4°. Угол F2Hf1F3 между аксиальными атомами фтора равен 177,4°, расстояния Hf—F 2,001 и 1,986 Å. Плоский остов дианиона  $(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})^{2-}$  образуют два атома гафния, шесть атомов фтора и две молекулы воды. Структура комплексного аниона  $[\text{Hf}_2\text{F}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  аналогично найденному в структурах тетрагидрата пентафторогафната гексаметилендиаммония,  $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})(\text{HfF}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [34] и гексагидрата пентафторогафната тетраметилендиаммония,  $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14})(\text{HfF}_5)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [35], геометрические характеристики анионов сопоставимы.

Что касается подобного аниона циркония, то анализ КБСД показывает, что такой бруттоформуле в описанных ранее комплексах соответствует анион другой топологии с расположением молекул воды на связях, перпендикулярных оси Zr···Zr. В нашем же случае (комплексы **21** и **23**) положение молекул воды однозначно следует из системы водородных связей. Во всех пяти комплексах анионы единообразно объединены в неорганический слой: оба атома водорода координированной к атому металла молекулы воды участвуют в водородных связях OH···F с занимающими экваториальные позиции атомами фтора двух симметрически связанных с базисным анионов. В слое реализуется симметричный плоский орнамент (см. рис. 9, *b*). В комплексе  $[(18\text{K6})(\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{Hf}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$  (**20**) противоионом для этого слоя служит несущий положительный заряд многокомпонентный ассоциат, состоящий из чередующихся молекул 18K6 и трехзвенных оксониевых кластеров  $[\text{H}_7\text{O}_3]^+$  (рис. 10).

В целом, структура представляет собой чередование неорганических слоев и макроциклов, соединенных в непрерывные колонны оксониевыми кластерами  $[\text{H}_7\text{O}_3]^+$ . Соседние неорганические слои отстоят друг от друга на 11,68 Å, а соседние макроциклы в колонне — на 7,93 Å. В комплексах **21** и **22** с A18K6, подобно описанным выше соединениям **18** и **19**, макроцикл протонирован по атому азота, однако наряду с молекулами воды в кристалле все же присутствуют ионы оксония, необходимые для компенсации заряда неорганического слоя. В свою очередь, в комплексах с ДA18K6 положительный заряд макроцикла оказывается достаточным, что проявляется в отсутствии ионов оксония в **23** и **24**. Сравнение составов соединений **20**—**24** (см. таблицу) демонстрирует уменьшение суммарного содержания молекул воды и ионов оксония, что находит отражение в некотором различии в супрамолекулярной архитектуре. Различия сосредоточены в узлах взаимосвязи неорганического и органического мотивов. Наибольшей стабильностью характеризуется структура **20**, в которой нет прямых контактов нейтральный макроцикл—анион, а двухзвенный ассоциат  $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , являющийся мостиком между аксиальными атомами фтора металл-аниона, служит одновременно и фрагментом связки с макроцикли-



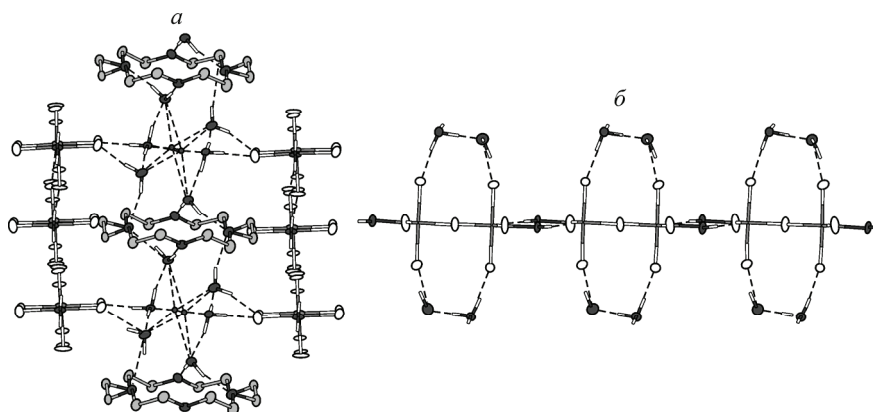


Рис. 10. Фрагмент упаковки в комплексе **20**, для второго положения иона  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  атомы водорода не локализованы — *a*, боковая проекция неорганического слоя; аксиальные атомы фтора соединены двухзвенным кластером  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  — *b*

ческой молекулой. В структуре разупорядоченным по двум позициям оказывается лишь мостиковый ион оксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ , занимающий среднее положение в трехзвенном оксониевом кластере (см. рис. 10). В комплексах **21**, **22** и **23**, **24** мостиковыми являются соответственно ион оксония и молекула воды, которые в качестве акцепторов протонов взаимодействуют с макроциклом; кроме этих опосредованных контактов в структурах наблюдаются также прямые контакты макроциклический катион — неорганический анион посредством водородных связей  $\text{NH}^+\cdots\text{F}^-$ . По-видимому, обусловленное этими взаимодействиями сближение жесткого неорганического остова и конформационно-подвижной молекулы КЭ вызывает деформации обоих компонентов вплоть до полного сдвига неорганического слоя в **23**, **24**, что проявляется в возможности локализовать его второе и даже третье положение. С другой стороны, если в структуре **20** разупорядочен только ион оксония, то в **21**, **22** полностью по двум позициям разупорядочен макроциклический катион азония-18К6, а в **23**, **24** мы наблюдаем наличие двух кристаллографически различных катионов диазония-18К6, различающихся как конформацией, так и способом вхождения в структуру (рис. 11, 12).

Далее, если в **20** и в **21(22)** неорганический остов и молекулы макроциклов расположены практически во взаимно-перпендикулярных плоскостях, то в комплексе **23(24)** две независимые макроциклические молекулы наклонены к неорганическому остову под углами  $\sim 40^\circ$  и  $\sim 60^\circ$  со-

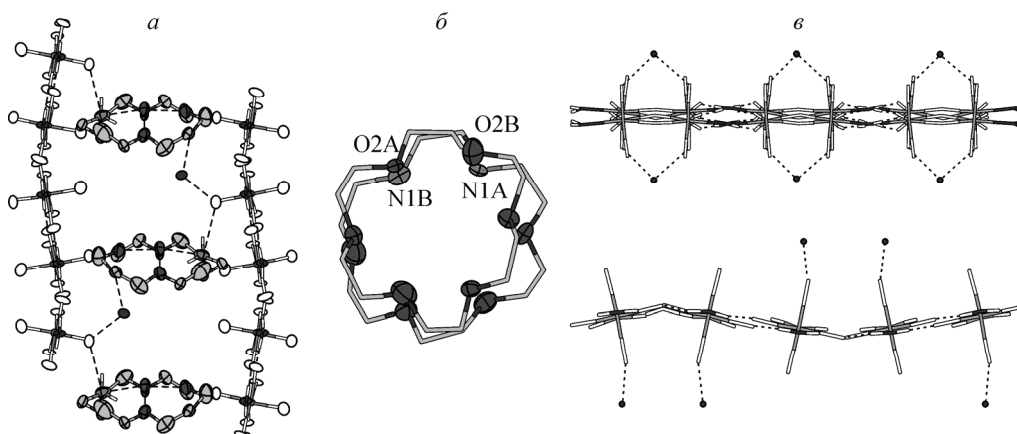


Рис. 11. Фрагмент упаковки в комплексе **21**, показано только одно положение для разупорядоченного макроциклического катиона  $[\text{HA18K6}]^+$  — *a*, модель разупорядочения в катионе  $[\text{HA18K6}]^+$  — *b*, боковая проекция неорганического слоя, аксиальные атомы фтора соединены мостиковым ионом оксония  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  — *c*

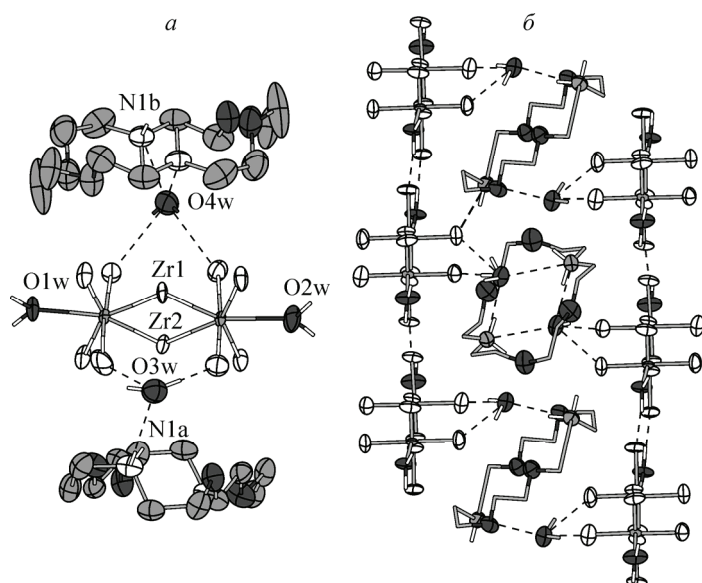


Рис. 12. Строение комплекса **23**, показано только одно положение для аниона — *a*, фрагмент упаковки в **23**, показана только одна позиция для неорганического слоя — *б*

ответственно. Сокращение числа молекул воды в последней структуре приводит к сближению неорганических слоев, находящихся уже лишь на расстоянии 9,86 Å друг от друга. Закljučая этот раздел, следует подчеркнуть, что появившиеся практически одновременно с нашими исследованиями сообщения [36] демонстрируют эффективность таких темплатов, как нейтральные 15K5, 18K6, макроциклические катионы  $[K \cdot 18K6]^+$  и  $[H_3O \cdot 18K6]^+$ , а также азациклы (циклы) для направленного дизайна титановых наночереп, высокопористых цеолитов, двумерных и трехмерных уранилсодержащих сеток, двумерных магнетиков. Приведенные нами примеры впервые показали, что, наряду с классическим 18K6, аза-КЭ являются перспективными темплатами или направляющими структуру агентами (structure-directing agents, SDAs) [36] для конструирования гибридных органических-неорганических супрамолекулярных соединений с устойчивым воспроизводимым структурным мотивом, при построении которого размер, геометрия и заряд макроцикла имеют решающее значение.

В целом, настоящее исследование обнаружило существенное различие в поведении классических и азакраун-эфиров: для первых характерно образование комплексов с различными ионами оксония в присутствии анионов  $[MF_6]^-$ , для вторых — протонирование циклических атомов азота и стабилизация сложных оксофторидных анионов. Анализ достаточно большого числа комплексов повышает вероятность правильного предсказания поведения других макроциклов для направленного синтеза в данной или в подобной системах.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. НАНУ Г.Л. Камалову (ФХИ им. А.В. Богатского, Одесса, Украина) за предоставленные макроциклы, проф. Э.В. Ганину (Одесский экологический университет, Украина) за синтез объектов исследования, проф. Я. Липковскому, проф. К. Сувинской (ИФХ, Варшава, Польша) и проф. Вен Дзун Вангу (Тайпей, Тайвань) за участие в рентгеноструктурных исследованиях, а также Российскому фонду фундаментальных исследований и АН Республики Молдова за финансовую поддержку и предоставление научного гранта (N 06-03-90894-Mol-a), в рамках которого выполнено данное исследование.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (а) Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. — Л.: Наука, 1971. — (б) Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия, тантала и других элементов из фторидных растворов. — Л.: Наука, 1988. (в) Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. — М.: МХТИ, 1990.
- (а) Rogers R.D., Rollins A.N., Benning M.M. // *Inorg. Chem.* — 1988. — **27**. — P. 3826 — 3835. (б) Talanova G.G., Elkarim N.S.A., Talanov V.S. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1999. — **121**. — P. 11281 — 11290.

- (в) *Rogers R.D., Huggins S.E., Henry R.F., Bond A.H.* // *Supramol. Chem.* – 1992. – **1**. – P. 59 – 63.  
(г) *Rogers R.D., Bond A.H., Henry R.F., Rollins A.N.* // *Ibid.* – 1994. – **4**. – P. 191 – 202.
3. (а) *Стрельцова Н.Р., Ивакина Л.В., Стороженко П.А. и др.* // Докл. АН СССР. – 1986. – **291**, № 6. – С. 1373 – 1376. (б) *Бельский В.К., Булычев Б.М., Стрельцова Н.Р. и др.* // Журн. общ. химии. – 1989. – **59**, № 8. – С. 1806 – 1809. (в) *Rubtsova T.V., Kireeva O.K., Bulychev V.M. et al.* // *Polyhedron.* – 1992. – **11**. – P. 1929 – 1938. (г) *Стрельцова Н.Р., Бельский В.К., Булычев Б.М., Киреева О.К.* // Журн. неорганической химии. – 1992. – **37**, № 8. – С. 1815 – 1821. (д) *Стрельцова Н.Р., Булычев Б.М., Бельский В.К., Киреева О.К.* // Журн. общ. химии. – 1991. – **61**, № 4. – С. 795 – 802. (е) *Бельский В.К., Булычев Б.М., Стрельцова Н.Р.* // Журн. неорганической химии. – 1992. – **37**, № 7. – С. 1531 – 1541. (ж) *Полянская Т.М., Фурманова Н.Г., Мартынова Т.Н.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 6. – С. 56 – 65. (з) *Полянская Т.М., Гатилов Ю.В., Мартынова Т.Н., Никулина Л.Д.* // Там же. – 1992. – **33**, № 2. – С. 190. (и) *Junk P.C., Louis L.M., Smith M.K.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – **628**. – P. 1196 – 1209. (к) *Neumuller B., Dehnicke K.* // *Ibid.* – 2006. – **632**. – P. 1681 – 1686. (л) *Чехлов А.Н.* // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 8. – С. 1244 – 1249.
4. (а) *Prince P.D., Steed J.W.* // *Supramol. Chem.* – 1998. – **10**. – P. 155 – 158. (б) *Prince P.D., Cragg P.J., Steed J.W.* // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 1179 – 1180. (в) *Steed J.W., Johnson K., Legido C., Junk P.C.* // *Polyhedron.* – 2003. – **22**. – P. 769 – 774. (г) *Arya P., Channa A., Cragg P.J. et al.* // *New J. Chem.* – 2002. – **26**. – P. 440 – 447. (д) *Jones P.G., Gries T., Grutzmacher H. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1984. – **23**. – P. 376. (е) *Wen M., Munakata M., Suenaga Y. et al.* // *Polyhedron.* – 2004. – **23**. – P. 2117 – 2123. (ж) *Wen M., Maekawa M., Munakata M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2002. – **338**. – P. 111 – 118. (з) *Wang Q.-M., Mak T.C.W.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2001. – **40**. – P. 1130 – 1133. (и) *Wang Q.-M., Mak T.C.W.* // *Chem. Eur. J.* – 2003. – **9**. – P. 43 – 50.
5. (а) *Calleja M., Johnson K., Belcher W.J., Steed J.W.* // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**. – P. 4978 – 4985. (б) *Calleja M., Mason S.A., Prince P.D. et al.* // *New J. Chem.* – 2001. – **25**. – P. 1475 – 1478.
6. *Rogers R.D., Bond A.H.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1992. – **192**. – P. 163 – 171.
7. (а) *Bond A.H., Rogers R.D.* // *J. Chem. Cryst.* – 1998. – **28**. – P. 521 – 527. (б) *Rogers R.D., Bond A.H.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – **250**. – P. 105 – 117.
8. (а) *Rogers R.D., Kurihara L.K., Benning M.M.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1987. – **5**. – P. 645 – 658. (б) *Rogers R.D., Kurihara L.K., Benning M.M.* // *Inorg. Chem.* – 1987. – **26**. – P. 4346 – 4352. (в) *Rogers R.D., Benning M.M.* // *Acta Crystallogr.* – 1988. – **C44**. – P. 1397 – 1399. (г) *Rogers R.D., Benning M.M.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1991. – **11**. – P. 121 – 135. (д) *Rogers R.D., Bond A.H., Hipple W.G. et al.* // *Inorg. Chem.* – 1991. – **30**. – P. 2671 – 2679.
9. (а) *Rogers R.D., Bond A.H., Aguinaga S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – **114**. – P. 2960 – 2967. (б) *Rogers R.D., Bond A.H., Aguinaga S., Reyes A.* // *Ibid.* – 1992. – **114**. – P. 2967 – 2977.
10. (а) *Rogers R.D., Rollins A.N.* // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1990. – **20**. – P. 389 – 393. (б) *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – **129**. – P. 277 – 282. (в) *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // *Inorg. Chem.* – 1987. – **26**. – P. 1498 – 1502. (г) *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – **130**. – P. 131 – 137. (д) *Rogers R.D., Kurihara L.K., Benning M.M.* // *Acta Crystallogr.* – 1987. – **C43**. – P. 1056 – 1058. (е) *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1986. – **4**. – P. 351 – 358. (ж) *Rogers R.D., Kurihara L.K., Voss E.J.* // *Inorg. Chem.* – 1987. – **26**. – P. 2360 – 2365. (з) *Rogers R.D.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1987. – **133**. – P. 347 – 352. (и) *Rogers R.D.* // *Ibid.* – 1987. – **133**. – P. 175 – 180.
11. *Junk P.C.* // *New J. Chem.* – 2008. – **32**. – P. 762 – 773.
12. *Бокий Г.Б., Воронина И.П., Корытный Е.Ф. и др.* // Кристаллические структуры соединений фтора / Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – 1972. – **8**. – 129 с.
13. *Бокий Г.Б., Смирнова Н.Л., Роздин И.А., Сергиенко В.С.* // Там же. – 1979. – **13**. – С. 5 – 143.
14. *Архипенко Д.К., Бокий Г.Б.* // *Минерал. журн.* – 1981. – **3**, № 4. – С. 27 – 34.
15. *Гельмбольдт В.О., Ганин Э.В., Короева Л.В. и др.* // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 11. – С. 1833 – 1840.
16. *Allen F.N.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
17. (а) *Гельмбольдт В.О., Симонов Ю.А., Ганин Э.В. и др.* // Координационная химия. – 1996. – **22**, № 1. – С. 21 – 32. (б) *Gelmboldt V.O., Ganin E.V., Fonari M.S. et al.* // *Dalton Trans.* – 2007. – **27**. – P. 2915 – 2924.
18. *Fonari M.S., Simonov Yu.A., Wang W.-J. et al.* // *Polyhedron.* – 2007. – **26**. – P. 5193 – 5202.
19. *Фонарь М.С., Алексеева О.А., Фурманова Н.Г. и др.* // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 2. – С. 271 – 276.
20. *Фонарь М.С., Фурманова Н.Г., Ванг В.-Д. и др.* // Там же. – 2006. – **51**, № 5. – С. 856 – 862.
21. *Ganin E.V., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V. et al.* // *J. Inclus. Phenom.* – 2006. – **56**. – P. 345 – 354.
22. *Фурманова Н.Г., Рабаданов М.Х., Черная Т.С. и др.* // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 2. – С. 273 – 278.

23. *Fonari M.S., Kravtsov V.Ch., Simonov Yu.A. et al.* // *Polyhedron*. – 2008. – **27**. – P. 2049 – 2058.
24. *Сергиенко В.С., Илюхин А.Б., Лузикова А.В., Порай-Кошиц М.А.* // *Координац. химия*. – 1991. – **17**, № 11. – С. 1489 – 1496.
25. *Junk P.C., Atwood J.L.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – P. 1551 – 1552.
26. *Dewan J.C., Edwards A.J., Calves J.Y., Guerchais J.E.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1977. – P. 978 – 980.
27. *Stephens N.F., Lightfoot P.* // *Acta Crystallogr.* – 2005. – **C61**. – P. m344 – m345.
28. *Левин А.А., Дьячков П.Н.* Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. – М.: Наука, 1990.
29. *Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г.* Межлигандные взаимодействия и стереохимия октаэдрических разнолигандных комплексов / *Итоги науки и техники. Сер. Неорган. химия*. – Т. 16. – М.: ВИНТИ, 1987.
30. *Давидович Р.Л.* // *Координац. химия*. – 1998. – **24**, № 11. – С. 803 – 821.
31. *Давидович Р.Л.* // Там же. – 1999. – **25**, № 4. – С. 243 – 255.
32. *Simonov Yu.A., Fonari M.S., Lipkowski J. et al.* // *J. Inclus. Phenom.* – 1996. – **24**. – P. 149 – 161.
33. *Гельмбольдт В.О., Симонов Ю.А., Липковский Я. и др.* // *Координац. химия*. – 1998. – **24**, № 3. – С. 210 – 214.
34. *Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л.* // Там же. – 1996. – **22**, № 9. – С. 677 – 681.
35. *Ткачев В.В., Атовмян Л.О., Логвинова В.Б., Давидович Р.Л.* // Там же. – № 10. – С. 727 – 732.
36. (а) *Pendleton A., Kundu S., Liang H.* // *J. Nanopart. Res.* – 2009. – **11**. – P. 505 – 510. (б) *Wu C., Chao K.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – **91**. – P. 167 – 173. (в) *Wright P.A., Morris R.E., Wheatley P.S.* // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 5359 – 5368. (г) *Thuéry P.* // *Cryst. Eng. Comm.* – 2009. – **11**. – P. 232 – 234. (д) *Alekseev E.V., Krivovichev S.V., Depmeier W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – **47**. – P. 549 – 551. (е) *Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Martí-Gastaldo C.* // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**. – P. 1882 – 1884.