

УДК 546.77:548.73:541.49

**БИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА,
СОДЕРЖАЩИЕ 2,2'-БИПИРИДИЛ ИЛИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ****А.Л. Гушчин^{1,2}, Ю.А. Ларичева¹, Н.И. Алферова¹, А.В. Вировец¹, М.Н. Соколов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: gushchin@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 30 июня 2012 г.

Взаимодействием $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ с I_2 в ДМФА с последующим добавлением 2,2'-бипиридила или 1,10-фенантролина получены новые биядерные комплексы $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (**1**) и $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$ (**2**). Строение $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ установлено методом РСА. Соединения охарактеризованы элементным анализом и ИК спектрами. Выделен и охарактеризован комплекс $[MoO(S_2)_2(bipy)]$ как продукт окислительной деструкции **1**.

Ключевые слова: биядерные кластеры, молибден, полипиридилные лиганды, кристаллическая структура, ИК спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама, содержащие устойчивую кластерную группировку $\{M_3Q_7\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se, Te$), представляют собой обширное и достаточно хорошо изученное семейство координационных соединений [1]. На сегодняшний момент известны комплексы с различными неорганическими и органическими лигандами [2–7].

Сравнительно недавно появились работы по исследованию халькогенидных кластерных комплексов с α -дииминами. Получены разнолигандные треугольные кластерные комплексы молибдена состава $[Mo_3S_7Br_4L]$ и $[Mo_3S_7(dtc)_2(Me_2phen)]^{2+}$ ($L = phen, Me_2phen$) [8], а также *трис*-фенантролиновые комплексы $[M_3Se_7(phen)_3]^{4+}$ ($M = Mo, W$), для которых найдено обратимое трехэлектронное восстановление [9]. Интерес к дииминовым комплексам, помимо их электрохимической активности и возможности получения соединений с анион-радикалом диимина и необычными степенями окисления металла, также обусловлен их способностью переходить в долгоживущие возбужденные состояния, связанные с переносом заряда от металла на лиганд. Именно по этой причине особенно интенсивно исследуются комплексы рутения(II) с полипиридилными лигандами типа 2,2'-бипиридила (*bipy*), которые имеют полосы переноса заряда в видимом диапазоне и способны выступать в качестве соединений-антенн. Такие соединения используются в качестве сенсibiliзирующих красителей в солнечных ячейках Грэтцеля для производства электроэнергии и получения водорода путем фотокаталитического разложения воды [10].

В данной работе мы изучили взаимодействие биядерных сульфидных комплексов молибдена с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином, в результате чего были получены новые дииминовые комплексы состава $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (**1**) и $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$ (**2**). Строение комплексов

са (1) установлено методом РСА. В работе подробно обсуждаются ИК спектры полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Все эксперименты по синтезу описанных в работе соединений проводили на воздухе. Растворители очищали по стандартным методикам. $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ синтезировали из $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ по методике, описанной в работе [11]. Остальные вещества были из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. ИК спектры поглощения исследуемых образцов снимали на спектрометрах Scimitar FTS 2000 в области $375\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ и Vertex 80 в области $80\text{—}600\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr и полиэтиленом. Анализы на С, Н, N и S были выполнены на аналитическом анализаторе EuroEA3000 Eurovector Analyzer.

Синтез $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (1). Метод А. 100 мг $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ (0,13 ммоль) растворяли в 3 мл ДМФА, к полученному раствору добавляли 70 мг I_2 (0,27 ммоль). Смесь перемешивали в течение 30 мин и осадок серы отфильтровывали. К раствору, содержащему $[Mo_2O_2S_2(ДМФА)_6]I_2$, добавляли 45 мг 2,2'-бипиридила (0,29 ммоль). Смесь перемешивали при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом, метанолом и эфиром и сушили на воздухе. Масса продукта составила 90 мг (81 %).

Для $C_{20}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ вычислено, %: С 28,1, Н 1,9, N 6,6, S 7,5. Найдено, %: С 28,2, Н 1,9, N 6,6, S 7,6.

Метод Б. К раствору $[Mo_2O_2S_2(ДМФА)_6]I_2$ в 4 мл ДМФА, полученному из 50 мг $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ и 35 мг I_2 , как описано в методе А, добавляли 23 мг 2,2'-бипиридила. Смесь грели в сушильном шкафу при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток, затем охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Выпавшие красные кристаллы, пригодные для РСА, промывали с помощью декантации ацетонитрилом, этанолом, ацетоном и эфиром и сушили на воздухе. Масса кристаллов составила 30 мг (54 %).

Для $C_{20}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ вычислено, %: С 28,1, Н 1,9, N 6,6, S 7,5. Найдено, %: С 28,0, Н 1,9, N 6,5, S 7,4.

Синтез $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$ (2). Соединение получали аналогично $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (метод Б). Использовали 50 мг $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$, 35 мг I_2 , 4 мл ДМФА и 24 мг 1,10-фенантролина. Масса красно-кристаллического продукта составила 40 мг (68 %).

Для $C_{24}H_{16}N_4I_2Mo_2O_2S_2$ вычислено, %: С 31,9, Н 1,8, N 6,2, S 7,1. Найдено, %: С 32,1, Н 1,9, N 6,3, S 7,3.

Синтез $[MoO(S_2)_2(bipy)]$. 50 мг $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ (0,07 ммоль) растворяли в 4 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли 18 мг I_2 (0,07 ммоль). Смесь перемешивали в течение 30 мин, и осадок серы отфильтровывали. К полученному раствору добавляли 12 мг 2,2'-бипиридила (0,07 ммоль). Смесь грели в сушильном шкафу при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 ч, затем охлаждали до комнатной температуры в течение суток. Темноокрашенный раствор оставляли упариваться в открытом стакане с широким дном в течение нескольких суток. Темно-красные кристаллы отделяли, промывали этанолом, ацетоном и эфиром и сушили на воздухе. Масса продукта составила 11 мг (40 %).

Для $C_{10}H_8N_2MoOS_4$ вычислено, %: С 30,3, Н 2,0, N 7,1, S 32,4. Найдено, %: С 30,5, Н 2,4, N 7,1, S 32,4.

ИК (см^{-1}): 1597 с, 1491 ср, 1472 с, 1437 с, 1419 пл, 1314 с, 1151 ср, 1101 сл, 1026 ср, 924 оч.с, 767 с, 726 ср, 635 сл, 540 с, 418 сл.

Параметры элементарной ячейки для $[MoO(S_2)_2(bipy)]$ соответствуют литературным данным [12].

Рентгеноструктурное исследование. Строение соединения 1 установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker—Nonius X8 Apex, оснащенном

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики и детали рентгеновского эксперимента для соединения **1**

Брутто-формула	$C_{20}H_{16}I_2Mo_2N_4O_2S_2$ (1)
M_r	854,17
Сингония, ПГС	Триклинная, $P\bar{1}$
Температура, К	296
$a, b, c, \text{Å}$	8,8020(7), 12,2306(8), 12,5611(8)
α, β, γ , град.	73,166(3), 84,420(3), 79,572(3)
$V, \text{Å}^3; Z$	1271,48(15); 2
$F(000)$	804
Тип излучения	MoK α
μ , мм $^{-1}$	3,60
Размер кристалла, мм	0,10×0,10×0,10
Дифрактометр	Bruker X8 Apex CCD-detector diffractometer
T_{\min}, T_{\max}	0,404, 0,494
Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов	15419, 6956, 5245
R_{int}	0,035
Пределы по h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 18$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,046, 0,081, 1,03
Число независимых рефлексов, уточняемых параметров, ограничений	6956, 289, 0
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0204P)^2 + 1,3125P]$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, e/\text{Å}^{-3}$	0,81, -0,84

двухкоординатным CCD-детектором с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [13]. Структура **1** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Атомы водорода были уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Основные длины связей приведены в табл. 2. Файл CIF, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в Кембриджскую базу структурных данных под номерами 875927 и может быть получен по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

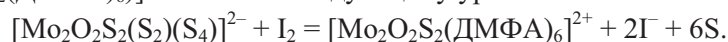
Синтез и характеристика. Для синтеза биядерных дииминовых комплексов молибдена в качестве исходного соединения использовали соль $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ [11], содержащую кластерное ядро $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$, в котором один атом молибдена координирован бидентатным лигандом S_2^{2-} , а другой атом бидентатно связан

Т а б л и ц а 2

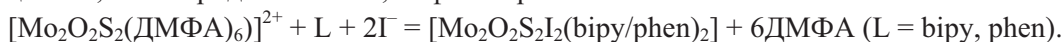
Геометрические параметры (Å) для соединения **1**

Mo1—N1	2,263(4)
Mo1—N2	2,344(4)
Mo2—N3	2,251(4)
Mo2—N4	2,349(4)
Mo1—Mo2	2,8312(5)
Mo2—I2	2,8729(5)
I1—Mo1	2,8410(5)
Mo1—O1	1,683(3)
Mo2—O2	1,683(3)
Mo1—S1	2,3107(12)
Mo1—S2	2,3467(13)
Mo2—S1	2,3399(13)
Mo2—S2	2,3128(12)

с лигандом S_4^{2-} . При взаимодействии этого соединения с двумя эквивалентами I_2 в ДМФА происходит окисление полисульфидных лигандов и выпадение осадка серы. При этом образуется комплекс $[Mo_2O_2S_2(DMFA)_6]^{2+}$ согласно следующему уравнению:



Комплекс с диметилформамидом, не выделяя из раствора в твердую фазу, вводили далее в реакции с 2,2'-бипиридилом или 1,10-фенантролином:



Красные кристаллы $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (**1**) и $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$ (**2**) получали медленным охлаждением (4 °C за один час) растворов в ДМФА с выходами 54 и 68 % соответственно. Кристаллы $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ оказались пригодными для РСА. Комплекс $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ был также получен в виде порошка с выходом 81 % (см. метод А в экспериментальной части). ИК спектры продуктов, полученных методами А и Б, полностью идентичны.

Невысокие выходы в реакциях получения $[Mo_2O_2S_2I_2(bipy)_2]$ (**1**) и $[Mo_2O_2S_2I_2(phen)_2]$ (**2**) при длительном нагревании в ДМФА, по-видимому, связаны с частичной окислительной деструкцией биядерного фрагмента и образованием моноядерных комплексов, которые обладают более высокой растворимостью и остаются в маточном растворе. В пользу этого свидетельствует образование $[Mo^{VI}O(S_2)_2(bipy)]$ в результате упаривания раствора в ДМФА, полученного по реакции $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ с одним эквивалентом I_2 с последующим добавлением одного эквивалента *bipy*. Первоначально планировалось ввести только один бипиридилный лиганд и получить комплекс $[Mo_2O_2S_2(bipy)(S_2)]$. Однако вместо этого происходит окисление Mo(V) до Mo(VI) и разрыв связи Mo—Mo. Следует отметить, что комплекс $[Mo^{VI}O(S_2)_2(bipy)]$ был получен ранее из $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ действием полисульфида аммония и *bipy* с выходом 20 % [12]. В нашем случае выход составляет 40 %.

Для полученных соединений были выполнены элементные анализы на C, H, N, S. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с вычисленными значениями. Основные характеристические частоты в ИК спектрах исходных лигандов *bipy* и *phen*, а также комплексов **1** и **2** представлены в табл. 3. Отнесение полос поглощения проводили по данным, опубликованным в работах [15—18].

ИК спектры синтезированных соединений **1** и **2** подтверждают присутствие в их составе координированных молекул бипиридила и фенантролина соответственно. В области 3100—2900 cm^{-1} расположены характеристические полосы валентных колебаний $\nu(C-H)$. В области 1600—1430 cm^{-1} для **1** зафиксированы четыре полосы, соответствующие характеристическим колебаниям пиридиновых колец ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$, $\nu(C-C)$) и смещенные в более высокочастотную область по сравнению с таковыми в спектре бипиридила. К примеру, полоса при 1578 cm^{-1} в спектре бипиридила, отвечающая колебаниям гетероцикла ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)$), смещается на 20 cm^{-1} в результате координации атомов азота гетероциклов к молибдену. Полосы в области 890—1090 cm^{-1} для свободного бипиридила можно отнести к деформационным колебаниям связей C—N и валентным и деформационным колебаниям пиридиновых колец. В спектре комплекса **1** эти полосы наблюдаются при более низких частотах.

В случае комплекса с фенантролином **2** отнесение полос поглощения несколько затруднено из-за перекрытия между различными колебательными модами. В спектре **2** частоты, связанные с колебаниями ароматической молекулы, смещены по сравнению с таковыми для свободного фенантролина, в основном, в сторону увеличения частот. В области 1630—1300 cm^{-1} имеется серия полос скелетных валентных колебаний гетероцикла. В области 1300—1000 cm^{-1} наблюдаются плоскостные деформационные колебания C—N и валентные колебания кольца. В области ниже 1000 cm^{-1} наблюдаются неплоскостные деформационные колебания C—N, а также плоскостные и неплоскостные деформационные колебания колец.

В области 900—1000 cm^{-1} зафиксирован "молибденовый дуплет" $\nu(M=O)$ от фрагмента $\{Mo_2O_2S_2\}^{2+}$ с частотами колебаний 940, 903 cm^{-1} в комплексе **1** и 938, 906 cm^{-1} в комплексе **2**. В области валентных колебаний металл—лиганд (500—100 cm^{-1}) в ИК спектрах **1** и **2** идентифи-

Т а б л и ц а 3

Наблюдаемые частоты и отнесение полос поглощения
в ИК спектрах изучаемых соединений (см^{-1})

Тип колебания	Соединение			
	bipy	phen	1	2
ν (C—H)				
ν (кольцо)				
δ (C—H)	1249	1216	1224	1224
	1212	1138		
δ (C—H) + ν (кольцо)	1086	1090	1020	—
	1038	988		
	992			
γ (C—H) + δ (кольцо)	892	853	767	845
	757	737	727	
δ (кольцо)	651	620	650	645
	618		630	
τ (кольцо)	400	408	420	423
ν (Mo=O)	—	—	940 асим 903 сим	938 асим 906 сим
ν (Mo—S)			460	464
ν (Mo—N)			259	265
ν (Mo—I)			140	137

цированы полосы валентных колебаний ν (Mo—N) (259 и 265 см^{-1} соответственно) и ν (Mo—S) (460 и 464 см^{-1} соответственно). В области 80—200 см^{-1} имеются полосы, отнесенные к валентным колебаниям ν (Mo—I) (140 см^{-1} в **1** и 137 см^{-1} в **2**).

В ИК спектре $[\text{MoO}(\text{S}_2)_2(\text{bipy})]$ помимо полос поглощения, связанных с колебаниями связей пиридиновых колец, проявляются интенсивные полосы колебаний при 924 и 540 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей Mo=O и S—S в лиганде S_2^{2-} соответственно.

Полученные соединения **1** и **2** являются первыми примерами дииминовых комплексов, содержащих биядерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$. В литературе описаны дииминовые комплексы Mo(V), содержащие кластерное ядро $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$, имеющее схожее с $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ строение. Такие комплексы можно получить восстановлением комплексов Mo(VI) состава $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ (L = bipy, 2ДМФА) [19, 20]. Так, комплекс $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SPh})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ был получен из

$[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})_2]$ в присутствии HSPb и Et_3N [19], а комплекс $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\text{Cl}_2 \times (\text{bipy})_2] \cdot \text{ДМФА}$ получается при взаимодействии $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})_2]$ с PPh_3 и bipy [20].

Кристаллическая структура.

Строение соединения **1** показано на рис. 1. Оно содержит кластерное ядро $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$, геометрические параметры которого представлены в табл. 2. Два атома молибдена связаны между

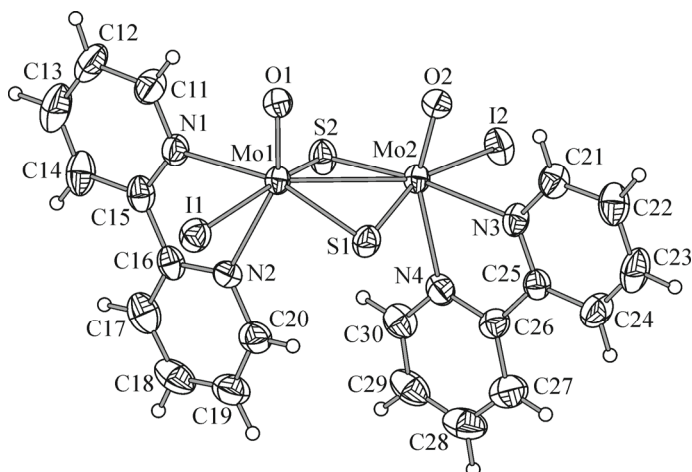


Рис. 1. Строение соединения **1**

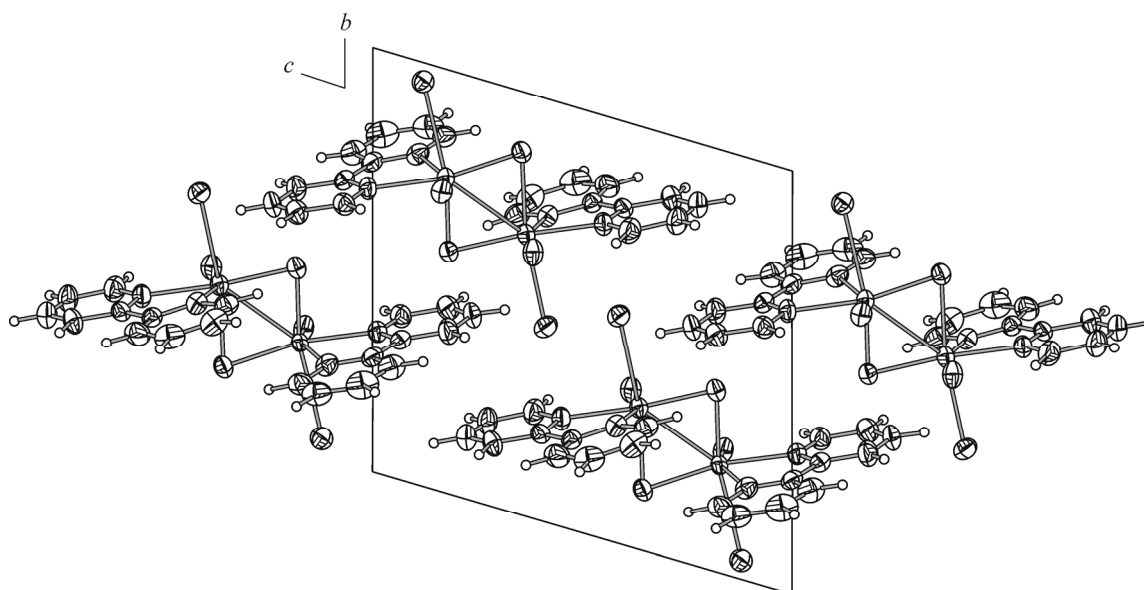


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры соединения 1

собой одинарной связью Mo—Mo (2,8312(5) Å) в результате взаимодействия двух металлоцентров с электронной конфигурацией d^1 , а также с помощью мостиковых сульфидных лигандов ($d(\text{Mo—S}) = 2,3107(12)–2,3467(13)$ Å). Длины связей в кластерном ядре имеют значения, типичные для аналогичных соединений. Например, в пиридиновом комплексе $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{py})_4] \cdot 2\text{py}$ расстояния Mo—Mo, Mo—O, Mo—S составляют 2,84, 1,69—1,70 и 2,31—2,32 Å соответственно [21], а в $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dtp})_2(\text{py})_2]$ $d(\text{Mo—Mo}) = 2,82$ Å, $d(\text{Mo—O}) = 1,68$ Å, $d(\text{Mo—S}) = 2,33–2,34$ Å [22]. Атомы молибдена в 1 координированы иодидными и бипиридилными лигандами, как показано на рис. 1. Расстояние Mo—I, равное 2,8410(5) Å, близко к среднестатистическому значению (2,813 Å), найденному для структурно охарактеризованных соединений со связью Mo—I [23]. Длины связей Mo—N, лежащие в интервале 2,251(4)—2,349(4) Å, находятся в хорошем соответствии с расстояниями, найденными в $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{SPh})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2,261(2)—2,332(2) Å), $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{ДМФА}$ (2,222(3)—2,330(2) Å) и $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ (2,218(4)—2,331(4) Å) [24].

В кристаллической структуре $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{I}_2(\text{bipy})_2]$ (1) молекулы упаковываются в виде слоев, ориентированных вдоль кристаллографической плоскости bc (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00305-а и № 12-03-33028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Соколов М.Н., Федин В.П. // Успехи химии. – 2007. – 76, № 6. – С. 571–595.
2. Llusar R., Vicent C. // Coord. Chem. Rev. – 2011. – 254, N 14. – P. 1534.
3. Sokolov M.N., Gushchin A.L., Naumov D.Y. et al. // Inorg. Chem. – 2005. – 44, N 7. – P. 2431.
4. Вировец А.В., Гушчин А.Л. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 2. – С. 332.
5. Гушчин А.Л., Коваленко К.А., Соколов М.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. – 9. – С. 1645.
6. Sokolov M.N., Abramov P.A., Gushchin A.L., Kalinina I.V., Naumov D.Y., Virovets A.V., Peresykina E.V., Vicent C., Llusar R., Fedin V.P. // Inorg. Chem. – 2005. – 44, N 22 – P. 8116.
7. Гушчин А.Л., Соколов М.Н., Наумов Д.Ю., Федин В.П. // Изв. АН. Сер. хим. – 2006. – 8. – С. 1895.
8. Gushchin A.L., Llusar R., Recatala D., Abramov P.A. // Russ. J. Coord. Chem. – 2012. – 38, N 3. – P. 173.
9. Gushchin A.L., Sokolov M.N., Peresykina E.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – 25. – P. 3964.
10. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. // Chem. Rev. – 2010. – 110, N 11. – P. 6595.
11. Coucouvanis D., Toupadakis A., Hadjikyriacou A. // Inorg. Chem. – 1988. – 27, N 19. – P. 3272.

12. *Prasanta K. Chakrabarty, Samaresh Bhattacharya, Cortlandt G. Pierpont, Ramgopal Bhattacharyya.* // *Inorg. Chem.* – 1992. – **31**, N 17. – P. 3573.
13. *Sheldrick G.M.* SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker AXS, 1990—2007.
14. *Sheldrick G.M.* SHELXTL, Programs for structure solution and refinement, Bruker AXS, 1990—2007.
15. *Kazuo Nakamoto.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.
16. *Strukl J.S., Walter J.L.* // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 1971. – **27**, N 2. – P. 209.
17. *Strukl J.S., Walter J.L.* // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.* – 1971. – **27**, N 2. – P. 223.
18. *Krishnan K., Plane R.A.* // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.* – 1969. – **25**, N 4. – P. 831.
19. *Qingwei Z., Starke K., Schulzke C., Hofmeister A., Magull J.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**, N 10. – P. 3400.
20. *Aguado R., Escribano J., Pedrosa M., De Cian A., Sanz R., Arnáiz F.* // *Polyhedron.* – 2007. – **26**, N 14. – P. 3842.
21. *Mizatani J., Imoto H., Saito T.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1997. – **53**. – P. 47.
22. *Drake J.E., Mislanka A.G., Ratnani R.* // *Inorg. Chem.* – 1996. – **35**, N 9. – P. 2665.
23. *Allen F.H.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380.
24. *Arzoumanian H., Bakhtchadjian R., Atencio R., Briceno A., Verde G., Agrifoglio G.* // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 2006. – **260**, N 2. – P. 197.