

УДК 548.3

СТЕРЕОХИМИЯ ВАНАДИЯ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2009 В.Н. Сerezкин^{1*}, В.С. Урусов²¹Самарский государственный университет²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 7 ноября 2008 г.

С помощью полиэдров Вороного—Дирихле (ВД) и метода пересекающихся сфер проведен анализ координации 714 кристаллографически разных атомов ванадия в структуре соединений, содержащих полиэдры VO_n . Выяснено, что атомы ванадия могут быть связаны с 4, 5, 6 или 7 атомами кислорода. Рассмотрено влияние валентного состояния и координационного числа атомов ванадия на основные параметры их полиэдров ВД. Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней полиэдров ВД, отвечающих связям V—O, от соответствующих им межатомных расстояний, которые изменяются в диапазоне от 1,55 до 2,79 Å. Показано, что параметры полиэдров ВД могут быть использованы для определения валентного состояния атомов ванадия.

Ключевые слова: ванадий, кислородсодержащие соединения, стереохимия, кристаллохимия, полиэдры Вороного—Дирихле.

К настоящему времени установлена структура кристаллов почти 6000 кислородсодержащих соединений ванадия [1, 2]. Важнейшие черты кристаллохимии ванадия с позиций модели валентностей связи (МВС) [3] и на основе новой формулировки теоремы дисторсии координационных полиэдров [4] недавно были рассмотрены на примере неорганических соединений, содержащих октаэдр VO_6 [5]. Данная работа предпринята с целью анализа особенностей стереохимии ванадия в кристаллических веществах различных типов (в том числе включающих органические кислородсодержащие лиганды), в структурах которых присутствуют координационные полиэдры $V^{z+}O_n$ ($z = 2, 3, 4, 5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ проводили с помощью комплекса TOPOS [6], в котором программно реализованы основные принципы стереоатомной модели строения кристаллических веществ [7]. В рамках этой модели геометрическим образом любого атома является полиэдр Вороного—Дирихле (ВД), представляющий собой выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через центры отрезков, соединяющих этот атом со всеми его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Число граней, форма и объем полиэдра ВД ($V_{\text{ВД}}$) любого атома в структуре кристаллов однозначно определяется способом взаимного размещения всех атомов в пространстве. В качестве одномерного параметра, характеризующего размер атома в кристалле, далее используется радиус сферы ($R_{\text{СД}}$), объем которой равен $V_{\text{ВД}}$ этого атома. В общем случае полиэдр ВД некоторого атома А имеет состав AX_nZ_m , где X — атомы, образующие химические связи с центральным атомом А, Z — атомы, полиэдры ВД которых также имеют общую грань с полиэдром ВД атома А, но соответствующие контакты не являют-

* E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

ся химическими связями, а общее число граней полиэдра ВД равно сумме $n+m$. Таким образом, стереоатомная модель одновременно учитывает не только первую (т.е. валентную), но и вторую (невалентную) координационную сферу всех атомов. Объективно разделить все межатомные взаимодействия любого атома А на валентные А–Х и невалентные А/Ζ (наклонная черта отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД химически не связанных атомов, указанных слева и справа от черты) позволяет метод пересекающихся сфер [8], использующий характеристики полиэдров ВД всех атомов, содержащихся в структуре кристалла. Отметим также, что в стереоатомной модели роль параметра межатомного взаимодействия играет не только соответствующее межъядерное расстояние, но и величина телесного угла (Ω), под которым общая грань полиэдров ВД атомов "видна" из ядра атома А или Х (Ζ).

С помощью комплекса TOPOS из баз данных [1, 2] были отобраны все соединения, содержащиеся в своей структуре координационные полиэдры VO_n . Кристаллографические данные учитывали только при условии, что 1) структура вещества определена с R-фактором $\leq 0,05$; 2) установлены координаты всех без исключения атомов, содержащихся в составе вещества; 3) отсутствует статистическое размещение каких-либо атомов и 4) каждому атому ванадия отвечает целочисленное значение степени окисления. Указанным требованиям удовлетворяли 412 соединений, которые и явились объектами кристаллохимического анализа. В структуре этих соединений, список которых можно получить у авторов по адресу serezhkin@ssu.samara.ru, сохранилось 714 кристаллографически разных сортов атомов ванадия, в том числе 8 V^{2+} , 146 V^{3+} , 265 V^{4+} и 295 V^{5+} . На основании сведений о параметрах элементарных ячеек, пространственных группах симметрии и координатах атомов с помощью комплекса TOPOS для этих соединений были рассчитаны характеристики полиэдров ВД базисных атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным (табл. 1), по отношению к атомам кислорода атомы V могут проявлять все КЧ в диапазоне от 4 до 7. Наиболее характерна для ванадия октаэдрическая координация, обычно искаженная, отвечающая КЧ 6. Существенно реже атомы V реализуют КЧ 5, 4 и 7 (соответственно ≈ 13 , 10 и 1 % объема выборки). Координационные полиэдры VO_5 имеют форму тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды, а при КЧ 4 они представляют собой тетраэдры. Максимальное КЧ 7 с координационными полиэдрами в виде пентагональной бипирамиды реализуется только для атомов V^{5+} в пероксокомплексах.

В структуре соединений из описанной выше выборки полиэдры ВД 714 кристаллографически разных атомов ванадия в сумме имеют 6302 грани, 4066 из которых отвечают связям V—O. В роли атомов Ζ, участвующих в невалентных взаимодействиях V/Ζ, чаще всего выступают атомы Н, О и С, на которые приходится 1251, 560 и 103 грани соответственно. Длина связей V—O в координационных полиэдрах VO_n изменяется в диапазоне от 1,55 до 2,79 Å (см. табл. 1), а эквивалентные им телесные углы составляют от 27 до 5 % от полного телесного угла 4π стерадиан. Несмотря на разнообразие числа граней и формы полиэдров ВД, по данным регрессионного анализа как валентные, так и невалентные взаимодействия независимо от КЧ атомов ванадия описываются единой линейной зависимостью

$$\Omega(V-O) = 39,9(1) - 11,56(5) \cdot r(V-O) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $r = -0,953$ для всех 4626 граней типа V—O или V/O (рис. 1, а). Этот факт хорошо согласуется с данными [9], в соответствии с которыми именно наличие линейной зависимости типа (1) с $|r| \geq 0,9$ в общем случае является критерием существования ближнего порядка, обусловленного химическими взаимодействиями в структуре кристаллов. Кроме того, известно [10], что такие характеристики валентных взаимодействий как значения валентностей связи в методе МВС и телесных углов полиэдров ВД являются двумя альтернативными, весьма сходными, хотя и не тождественными кристаллохимическими подходами. Для сравнения отметим, что аналогичному распределению (Ω, r) для 1251 грани V/Н отвечает $|r| = 0,188$, т.е. эти невалентные взаимодействия не приводят к корреляции во взаимном поло-

Т а б л и ц а 1

Характеристики полиэдров ВД атомов ванадия в окружении атомов кислорода *

Атом	КЧ	Координационный полиэдр	Число атомов V	N_f	N_{nb}	$V_{ПВД}, \text{ \AA}^3$	$R_{сд}, \text{ \AA}$	$D_A, \text{ \AA}$	G_3	$r(V-O), \text{ \AA}$		μ
										диапазон	среднее	
V^{2+}	4	Тетраэдр	1	16	3	13,0	1,458	0,07	0,0918	2,01—2,03	2,02(1)	4
	6	Октаэдр	7	15(4)	1,5	9,7(2)	1,321(8)	0,01(2)	0,0832(5)	2,07—2,27	2,13(4)	42
V^{3+}	4	Тетраэдр	1	14	2,5	10,5	1,359	0,10	0,0928	1,85—1,99	1,89(7)	4
	5	Тригональная бипирамида	2	17(4)	2,4	9,3(2)	1,306(10)	0,01(1)	0,090(1)	1,83—2,19	1,97(16)	10
V^{4+}	6	Октаэдр	143	9(3)	0,5	8,1(2)	1,247(11)	0,02(2)	0,0838(6)	1,61—2,46	2,01(5)	858
	4	Тетраэдр	4	11(1)	1,8	9,1(1)	1,294(6)	0,04(2)	0,092(5)	1,67—1,96	1,83(7)	16
	5	Квадратная пирамида	58	10(2)	1	8,6(2)	1,270(10)	0,14(5)	0,094(3)	1,56—2,25	1,89(15)	290
V^{5+}	6	Октаэдр	203	8(2)	0,3	7,6(2)	1,219(11)	0,06(3)	0,0849(7)	1,57—2,49	1,97(18)	1218
	4	Тетраэдр	62	11(2)	1,8	8,5(2)	1,266(11)	0,08(4)	0,099(2)	1,58—1,88	1,72(9)	248
	5	Тригональная бипирамида	31	9(1)	0,8	7,7(2)	1,226(12)	0,12(3)	0,093(3)	1,58—2,07	1,84(16)	155
	6	Октаэдр	193	8(1)	0,3	7,0(1)	1,187(7)	0,05(2)	0,0857(7)	1,55—2,79	1,93(22)	1158
	7	Пентагональная бипирамида	9	8(1)	0,1	7,0(1)	1,187(6)	0,08(2)	0,086(2)	1,58—2,71	1,97(26)	63

* Для каждого сорта атомов V указаны: КЧ — координационное число; N_f — среднее число граней полиэдра ВД; N_{nb} — среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну связь V—O; $V_{ПВД}$ — объем полиэдра ВД; $S_{ПВД}$ — общая площадь граней полиэдра ВД; $R_{сд}$ — радиус сферы, объем которой равен $V_{ПВД}$; D_A — смещение ядра атома V из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 — безразмерная величина второго момента инерции полиэдра ВД; $r(V-O)$ — длина связей в координационных полиэдрах VO_n ; μ — общее число связей. В скобках даны среднеквадратичные отклонения.

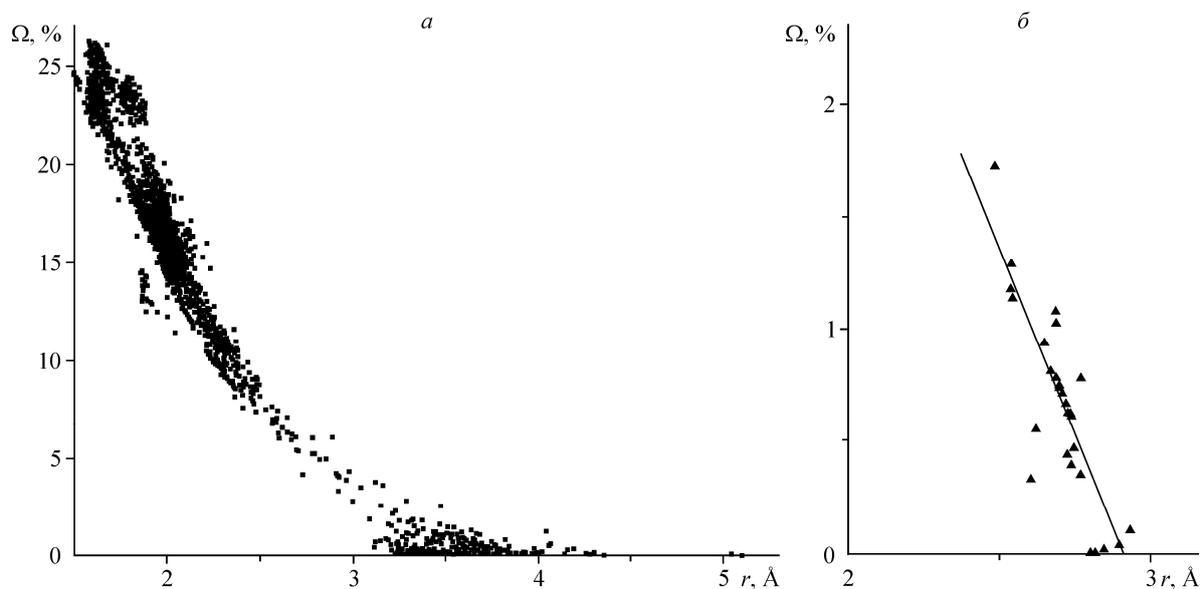


Рис. 1. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π стерадиан) граней полиэдров ВД от межатомных расстояний, соответствующих этим граням: *a* — 4626 граней V—O или V/O для полиэдров ВД 714 атомов ванадия, *б* — 45 граней V/V для полиэдров ВД 41 атома ванадия, линия отвечает уравнению регрессии (2)

жении атомов ванадия и водорода. В то же время распределению (Ω , r) для 45 граней V/V с $r(V-V) < 3 \text{ \AA}$ (см. рис. 1, б) соответствует зависимость

$$\Omega(V/V) = 9,5(7) - 3,3(3) \cdot r(V/V) \quad (2)$$

с $|r| = 0,889 \approx 0,9$. Этот факт дает основание считать, что даже сравнительно слабые (поскольку $\Omega(V/V) < 2\%$ от 4π ср.) взаимодействия V—V влияют на взаимное размещение атомов ванадия в структуре кислородсодержащих кристаллов и должны учитываться при кристаллохимическом анализе, тем более что граням V/V полиэдров ВД отвечают межатомные расстояния ($2,7-3,0 \text{ \AA}$), сопоставимые по длине со связями V—V в объемноцентрированной кубической структуре металлического ванадия ($2,62 \text{ \AA} \times 8$ и $3,02 \text{ \AA} \times 6$). Отметим также, что контакты V/V, указанные на рис. 1, б, отвечают преимущественно соединениям трех- и четырехвалентного ванадия, в том числе V_2O_3 {64796} и VO_2 {34416}, для которых давно известно существование перехода металл—изолятор. Здесь и далее в фигурных скобках указан код соединения в базах данных [1, 2]. Наличие граней V/V, по-видимому, является одним из необходимых условий существования непосредственного электронного обмена между атомами металла и может приводить к изменению или выравниванию их степени окисления в структурах кристаллов, содержащих разновалентные атомы ванадия, в частности, в многочисленных оксидах гомологического ряда V_nO_{2n-1} .

Согласно полученным результатам, в зависимости от КЧ и степени окисления атомов ванадия объем их полиэдров ВД изменяется в сравнительно широких пределах — от $7,0$ до 13 \AA^3 , а радиусы сферических доменов лежат в области $1,18-1,46 \text{ \AA}$ (см. табл. 1). При постоянном КЧ соответствующие $R_{СД}$ (или $V_{ПВД}$) уменьшаются с ростом степени окисления металла, а при фиксированном валентном состоянии атомов ванадия значения $R_{СД}$ уменьшаются при увеличении КЧ металла. Как и ранее [11], это можно объяснить тем, что рост КЧ или степени окисления ванадия приводит к снижению вклада невалентных взаимодействий V/Z. Например, как видно из табл. 1, число невалентных контактов, приходящихся на одну химическую связь V—O (N_{nb}) в полиэдрах ВД состава VO_nZ_m ($N_{nb} = m/n = (N_f - КЧ)/КЧ$), с увеличением КЧ V^{5+} от 4 до 7 закономерно снижается от 1,8 до 0,1. При этом суммарный телесный угол (Ω^{bond}), отвечающий в координационных полиэдрах $V^{5+}O_n$ всем связям V—O, закономерно увеличивается, составляя при $n = 4, 5, 6$ и 7 соответственно 89,5, 93,2, 99,7 и 99,8 % от полного телесного угла. Аналогичная ситуация наблюдается и в ряду октаэдров $V^{2+}O_6-V^{3+}O_6-V^{4+}O_6-V^{5+}O_6$, в которых $\Omega^{bond} = 91,9, 99,0, 99,5$ и $99,7\%$ соответственно. Отметим, что в тех случаях, когда $N_{nb} \approx 0$ и, как следствие, $\Omega^{bond} \approx 100\%$, объем полиэдра ВД ванадия в комплексе VO_n определяется валентным состоянием атома металла и не зависит от его КЧ. В обсуждаемой выборке единственным примером такого рода являются атомы V^{5+} с КЧ 6 и 7, для которых $V_{ПВД}$ ($7,0(1) \text{ \AA}^3$) или $R_{СД}$ ($1,187(7) \text{ \AA}$) совпадают, несмотря на то, что длина связей V—O как в октаэдрах $V^{5+}O_6$, так и пентагональных бипирамидах $V^{5+}O_7$ изменяется более чем на 1 \AA (см. табл. 1), а также различается форма координационных полиэдров, и, как следствие, самих полиэдров ВД. Этот факт, на наш взгляд, служит еще одним свидетельством в пользу точки зрения [8, 9, 11], согласно которой атомы-комплексобразователи А в структуре кристалла можно рассматривать как мягкие (способные к деформации) сферы радиуса $R_{СД}$.

Значение безразмерного параметра G_3 [7], характеризующего в структуре обсуждаемых соединений степень сферичности полиэдров ВД атомов V (для сферы $G_3 = 0,077$), изменяется в диапазоне от 0,083 до 0,104. Поскольку при всех КЧ $G_3 > 0,082$, в соответствии с [7] можно считать, что в формирование координационной сферы атомов V в структуре кристаллов преимущественный вклад вносят направленные, т.е. существенно ковалентные, межатомные взаимодействия V—O, усиливающиеся по мере уменьшения КЧ атома ванадия. Как и для других комплексов AX_n , с ростом КЧ ванадия величина G_3 в целом закономерно уменьшается (см. табл. 1), иначе говоря, равномерность окружения атомов ванадия всеми соседними атомами в структуре кристалла увеличивается. Для октаэдрических комплексов $V^{2+}O_6$ отличие средней величины G_3 (0,0832, 0,0838, 0,0849 и 0,0857 соответственно при $z = 2, 3, 4$ и 5) от

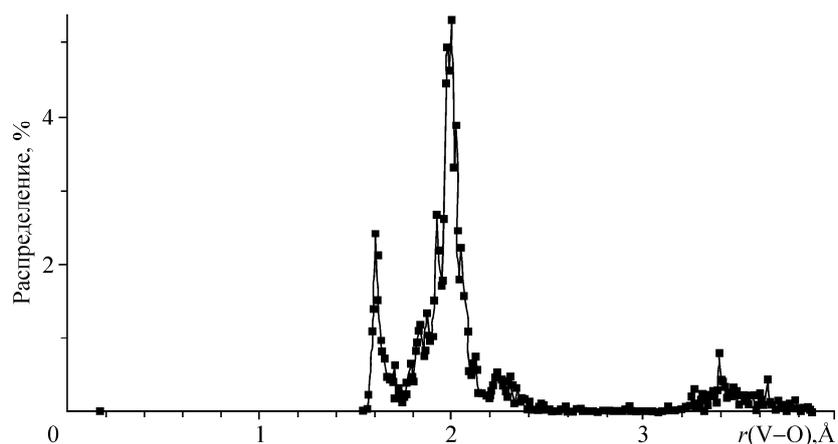


Рис. 2. Распределение 4626 контактов V—O или V/O (с шагом 0,01 Å) в полиэдрах ВД 714 атомов ванадия V—O в зависимости от межатомного расстояния

теоретического значения 0,0833 для правильного октаэдра вызвано искажением координационных полиэдров, поскольку подавляющее большинство атомов V с КЧ 6 имеют в структуре низкую (триклинную или моноклинную) сайт-симметрию C_1 , C_i или C_s , тогда как кубическая сайт-симметрия O_h правильного октаэдра для них встречается только в одном из 554 случаев (структура SrVO_3 {96291}). Наиболее высокие значения G_3 отвечают атомам с тетраэдрической координацией, для которых с ростом степени окисления ванадия средняя величина G_3 достаточно закономерно увеличивается от 0,092 до 0,099. При этом в тетраэдрах $V^{z+}O_4$ одновременно растёт и Ω^{bond} (55, 78, 79 и 89 % при $z = 2, 3, 4$ и 5 соответственно). Поэтому тот факт, что для всех атомов V с КЧ 4 реальная величина G_3 меньше теоретического значения 0,104 для идеального тетраэдра, можно считать следствием влияния невалентных взаимодействий V/Z (см. табл. 1). Заметим также, что в структурах обсуждаемых соединений правильные тетраэдры $V^{z+}O_4$ с сайт-симметрией T_d отсутствуют, поскольку все атомы ванадия с КЧ 4 имеют сайт-симметрию C_1 , C_s или C_{3v} .

В обсуждаемой выборке смещение атомов V из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A , см. табл. 1) в среднем составляет 0,06(4) Å и в пределах $2\sigma(D_A)$ обычно равно нулю. Однако при этом подавляющее большинство координационных полиэдров атомов ванадия в той или иной степени искажены. Об этом свидетельствуют как характеристики связей V—O в полиэдрах $V^{z+}O_n$ (см. табл. 1), так и распределение этих связей в зависимости от их длины (рис. 2). В частности, в 460 из 714 полиэдров $V^{z+}O_n$ одна (при $z = 3$ и $n = 6$; $z = 4$ и $n = 5$ или 6 ; $z = 5$ и $n = 4, 5, 6$ или 7), две (только при $z = 5$ и $n = 4, 5$ или 6) и даже три (единственный пример — атом V^{5+} с КЧ 4 в структуре KV_2SeO_7 {80178}) связи V—O значительно короче (лежат в области 1,55—1,65 Å) остальных связей, длина которых может достигать 2,79 Å. Как отмечалось [5], в рамках МВС укороченные связи (на рис. 2 им отвечает первый максимум с $r = 1,60$ Å) могут рассматриваться как двойные (ванадильные) с валентностью $s \approx 2,00$. Такие короткие связи (одна, две или три) возникают в результате смещения атома ванадия соответственно к одной из вершин, к центру ребра или центру грани координационного полиэдра $V^{z+}O_n$. В частности, повышенное (в среднем до 0,12—0,14 Å) D_A для V(IV) и V(V) с КЧ 5 обусловлено смещением атомов ванадия к апикальному атому кислорода в квадратных пирамидах $V^{4+}O_5$ или к центру экваториального ребра тригональных бипирамид $V^{5+}O_5$. В результате в первом случае в полиэдрах возникает одна короткая и четыре длинных связи ($r(\text{V—O}) = 1,61(3)$ и $1,97(4)$ Å соответственно), тогда как во втором случае образуется две коротких и три длинных связи (1,62(2) и 1,96(6) Å соответственно), при этом угол $\text{O} = \text{V} = \text{O}$ в диоксокатионах VO_2^+ равен $108(2)^\circ$. В отличие от бипирамид $V^{5+}O_5$, в тригональных бипирамидах $V^{3+}O_5$, для которых $D_A \approx 0$, атомы V(III) находятся практически в центре тяжести полиэдров и образуют три коротких (в экваториальной плоскости, $r = 1,85(2)$ Å) и две длинных (2,14(5) Å) связи V—O.

Как видно из табл. 1, независимо от характера искажения полиэдров $V^{z+}O_n$, сильно влияющего на различие длины связей V—O в структурах кристаллов, при фиксированном КЧ

Т а б л и ц а 2

Характеристики атомов ванадия в некоторых соединениях

Соединение	Атом	Кратность позиции	КЧ	Диапазон $r(V-O)$, Å	$R_{CD}^{эксп}$, Å*	z	$ \Delta R_{CD} $, Å*
V_3O_5 {16445}	V^+	4	6	1,72—2,17	1,223	4	0,004
	V^{2+}	4	6	1,89—2,13	1,262	3	0,015
	V^{3+}	2	6	1,96—2,04	1,252	3	0,005
	V^{4+}	2	6	1,98—2,04	1,247	3	0
V_4O_7 {19013}	V^+	4	6	1,82—2,07	1,210	4	0,009
	V^{2+}	4	6	1,91—2,05	1,237	3	0,010
	V^{3+}	4	6	1,73—2,15	1,223	4	0,004
	V^{4+}	4	6	1,90—2,12	1,255	3	0,008
$C_2H_{20}N_6O_{13}S_2V$ {WAJKOI}	V^+	4	6	1,59—2,24	1,222	4	0,003
	V^{2+}	4	6	1,59—2,24	1,221	4	0,002

* $|\Delta R_{CD}|$ — модуль разности ($R_{CD}^{эксп} - R_{CD}$), где $R_{CD}^{эксп}$ — значение, рассчитанное для данного атома ванадия на основе кристаллоструктурных данных, а R_{CD} — наиболее близкое по величине при данном КЧ среднестатистическое значение из табл. 1, определяющее величину z (или степень окисления) атома металла в полиэдре $V^{z+}O_n$. Поскольку для всех атомов ванадия КЧ 6, в качестве R_{CD} при $z = 3$ и 4 использованы соответственно значения 1,247 и 1,219 Å.

атомов ванадия параметры их полиэдров ВД ($V_{ПВД}$ или R_{CD}) зависят исключительно от степени окисления ванадия. Этот факт позволяет использовать значения R_{CD} для определения валентного состояния атомов металла в соединениях, в которых сосуществуют атомы ванадия с разной кристаллохимической ролью. В качестве примера рассмотрим оксиды V_3O_5 {16445} и V_4O_7 {19012}, которые не попали в обсуждавшуюся выборку из 412 соединений, поскольку в базе ICSD [1] для четырех разных атомов ванадия в структуре V_3O_5 приведено только среднее значение степени окисления (3,333), а для V_4O_7 валентное состояние ванадия вообще не указано. Экспериментальные значения R_{CD} атомов ванадия в структурах этих оксидов (табл. 2) дают возможность присвоить каждому из них определенную целочисленную степень окисления и охарактеризовать оксиды формулами $V^{4+}V_2^{3+}O_5$ и $V_2^{4+}V_2^{3+}O_7$ для V_3O_5 и V_4O_7 соответственно. Для первого из них этот же вывод был сделан авторами на основе метода МВС [5]. Другим примером может служить структура $C_2H_{20}N_6O_{13}S_2V$ {WAJKOI}, в которой, судя по названию соединения в базе [2], должны содержаться атомы двухвалентного ванадия. Однако рассчитанные значения R_{CD} (см. табл. 2) свидетельствуют, что оба атома ванадия находятся в четырех-, а не двухвалентном состоянии. Обращение к первоисточнику дает основание считать, что выявленное противоречие обусловлено невнимательностью составителей базы [2], которые не учли, что в структуре {WAJKOI}, описанной в статье [12] с названием "Структурная характеристика гидратов сульфатов M^{II} и гуанидиния ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cd, VO$)", в роли M^{II} в отличие от остальных металлов выступает не V^{II} , а ванадилные группировки $V^{IV}=O$. Таким образом, сочетание различных кристаллохимических подходов к анализу современных баз структурных данных позволяет наиболее полным образом характеризовать стереохимию атомов переходных металлов, сложная электронная структура которых не дает возможности применить в настоящее время количественные квантово-химические расчеты.

Авторы признательны за финансовую поддержку грантам Российского фонда фундаментальных исследований 85-05-74082 и Программе поддержки Ведущих научных школ НШ-8091.2006.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inorganic* crystal structure database. Gmelin-institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2007.
2. *Cambridge* structural database system. Version 5.29. University of Cambridge, UK.
3. *Urusov V.S.* // Acta Crystallogr. – 1995. – **B51**, N5. – P. 641.
4. *Урусов В.С.* // Докл. АН. – 2006. – **408**, № 3. – С. 355.
5. *Урусов В.С., Серезжин В.Н.* // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 2. – С. 218.
6. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н.* // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 7. – С. 483.
7. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004.
8. *Серезжин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. – 1997. – **42**, № 12. – С. 2036.
9. *Серезжин В.Н., Буслаев Ю.А.* // Там же. – № 7. – С. 1178.
10. *Урусов В.С.* // Докл. АН. – 2001. – **380**, № 3. – С. 359.
11. *Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Пушкин Д.В., Вологжанина А.В.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 10. – С. 775.
12. *Fleck M., Bohaty L., Tillmanns E.* // Solid State Sciences. – 2004. – **6**, N 5. – P. 469.