

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ПЕНТАФТОРОЦИРКОНАТОВ  
МЕТИЛАММОНИЯ, ГЛИЦИНИЯ И  $\beta$ -АЛАНИНИЯ**

© 2011 А.В. Герасименко\*, Р.Л. Давидович, В.Б. Логвинова

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 16 июня 2010 г.*

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы новые гибридные органически-неорганические слоистые пентафтороцирконаты метиламмония, глициния и  $\beta$ -аланиния состава  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})\text{ZrF}_5$ . В исследованных соединениях КЧ атома Zr равно 8, а его координационный полиэдр представляет собой додекаэдр, делящий 6 своих вершин с тремя соседними Zr-полиэдрами. Zr-додекаэдры объединены друг с другом в сетчатые, плоские анионные слои состава  ${}_{\infty}^2[\text{ZrF}_5]^-$ . Катионы и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  объединяют водородными связями анионные слои в трехмерную постройку.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, фтороцирконат, сетчатый слой, метиламмоний, глициний,  $\beta$ -аланиний.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтезу и исследованию строения комплексных фторидов Zr(IV) как к перспективным соединениям для использования их в качестве сегнетоэлектриков, суперионных проводников, нелинейно-оптических и огнеупорных материалов [1–5]. Стереохимия комплексных фторидов циркония характеризуется координационными числами (КЧ) центрального атома — 6, 7 и 8 [6]. Объединение координационных полиэдров друг с другом в структурах фтороцирконатов может осуществляться по вершинам, ребрам и граням, приводя к образованию олигомерных, цепочечных, слоистых и каркасных структур. Среди структурно исследованных к настоящему времени фтороцирконатов слоистые структуры наиболее многообразны как по способу объединения в них Zr-полиэдров друг с другом, так и по строению циркониевых слоев. Описаны кристаллические структуры с плоскими [7–17] и гофрированными [18–23] монослоями, со сдвоенными [24–26] слоями, а также структура, в которой содержатся строенные слои [27].

В настоящей работе описано строение трех новых слоистых пентафтороцирконатов с катионами метиламмония, глициния и  $\beta$ -аланиния: гемигидрат пентафтороцирконат метиламмония  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**I**), дигидрат пентафтороцирконат глициния  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**II**) и пентафтороцирконат  $\beta$ -аланиния  $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})\text{ZrF}_5$  (**III**).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез кристаллов.** В качестве исходных веществ для синтеза исследованных фтороцирконатов использовали раствор  $\text{ZrO}_2$  во фтористо-водородной кислоте (~40 %) с известным содержанием циркония, 10%-й водный раствор гидрата метиламмония, глицин и  $\beta$ -аланин (реактивы марки ХЧ). Синтез проводили препаративным путем при мольном отношении компо-

---

\* E-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

нентов 1:1. Предварительно опытным путем было установлено, что это отношение является наиболее благоприятным для получения исследованных соединений.

К навескам исходного раствора циркония, содержавшего по 2 г Zr (0,022 моля), небольшими порциями добавляли рассчитанные количества раствора метиламмония, соответственно глицина или  $\beta$ -аланина. Полученные растворы нагревали на водяной бане до полного растворения глицина и  $\beta$ -аланина, что протекало весьма быстро. Затем все растворы упаривали примерно до половины первоначального объема и оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько суток кристаллические вещества отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом на воронке Бюхнера, промывали на воронке небольшим количеством ацетона и сушили на воздухе в течение 8—10 ч.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I—III

Параметр	Соединение		
	I	II	III
Формула	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{ZrF}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH})\text{ZrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})\text{ZrF}_5$
Молекулярная масса	227,30	298,33	276,32
Температура	295(2)	173(1)	243(1)
Пр. группа	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	10,3465(4)	12,5419(4)	10,985(3)
$b, \text{Å}$	6,6312(3)	6,6140(2)	6,626(3)
$c, \text{Å}$	16,9222(7)	10,2500(4)	10,343(3)
$\beta$ , град.	104,348(2)	92,200(2)	110,22(1)
$V, \text{Å}^3; Z$	1124,81(8); 8	849,63(5); 4	706,5(4); 4
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3; \mu, \text{мм}^{-1}$	2,684; 1,977	2,332; 1,368	2,598; 1,615
$F(000)$	872	584	536
Форма кристалла	Призма (0,320×0,240×0,071 мм)	Призма (0,27×0,27×0,07 мм)	Призма (0,24×0,21×0,03 мм)
Область сбора данных по $\theta$ , град.	3,68—53,80	3,25—44,74	3,66—31,49
Интервалы индексов отражений	$-18 \leq h \leq 23, -15 \leq k \leq 10$ $-38 \leq l \leq 35$	$-24 \leq h \leq 24, -13 \leq k \leq 9,$ $-13 \leq l \leq 20$	$-14 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9,$ $-15 \leq l \leq 15$
Измерено отражений	12178	14849	7852
Независимых отражений	5532 ( $R_{\text{int}} = 0,0321$ )	6031 ( $R_{\text{int}} = 0,0343$ )	2308 ( $R_{\text{int}} = 0,0429$ )
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3272	4675	2025
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	Полноматричный МНК по $F^2$	Полноматричный МНК по $F^2$
Переменных уточнения	80	143	122
GOOF	1,082	1,047	1,193
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0354,$ $wR2 = 0,0859$	$R1 = 0,0340,$ $wR2 = 0,0812$	$R1 = 0,0423,$ $wR2 = 0,0879$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0630,$ $wR2 = 0,0976$	$R1 = 0,0467,$ $wR2 = 0,0862$	$R1 = 0,0491,$ $wR2 = 0,0907$
Кэф. экстинкции	0,0028(2)	0,0081(8)	0,054(1)
Остаточная эл. пл. (min/max), $e/\text{Å}^3$	-2,019/1,160	-2,260/1,249	-1,601/1,356
Номер депозита CCDC	779537	779539	779538

## Межатомные расстояния в структурах I—III

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )ZrF <sub>5</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O				(H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COOH)ZrF <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O			
Zr(1)—F(1)	2,1653(7)	Zr(1)—F(3) <sup>iii</sup>	2,2809(6)	Zr(1)—F(1)	2,1574(9)	Zr(1)—F(4)	1,9614(9)
Zr(1)—F(1) <sup>i*</sup>	2,1735(6)	Zr(1)—F(4)	2,0123(7)	Zr(1)—F(1) <sup>iii</sup>	2,1804(9)	Zr(1)—F(5)	2,0260(9)
Zr(1)—F(2)	2,0707(7)	Zr(1)—F(5)	1,9666(7)	Zr(1)—F(2)	2,2533(8)	O(1)—C(1)	1,223(2)
Zr(1)—F(2) <sup>ii</sup>	2,2760(6)	N(1)—C(1)	1,467(2)	Zr(1)—F(2) <sup>iv</sup>	2,0752(7)	O(2)—C(1)	1,301(2)
Zr(1)—F(3)	2,0718(7)			Zr(1)—F(3)	2,0771(7)	N(1)—C(2)	1,478(2)
				Zr(1)—F(3) <sup>iv</sup>	2,2542(8)	C(1)—C(2)	1,507(2)
(H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH)ZrF <sub>5</sub>							
Zr(1)—F(1)	2,156(1)	Zr(1)—F(5)	2,024(1)	Zr(1)—F(3)	2,075(2)	C(1)—C(2)	1,505(3)
Zr(1)—F(1) <sup>iii</sup>	2,198(2)	O(1)—C(1)	1,216(3)	Zr(1)—F(3) <sup>iv</sup>	2,289(1)	C(2)—C(3)	1,527(4)
Zr(1)—F(2)	2,271(1)	O(2)—C(1)	1,328(3)	Zr(1)—F(4)	1,968(2)		
Zr(1)—F(2) <sup>iv</sup>	2,068(2)	N(1)—C(3)	1,494(3)				

\* См. расшифровку преобразований к табл. 3.

Состав и индивидуальность синтезированных соединений устанавливали методами химического, рентгенофазового и ИК спектроскопического анализов с применением стандартных методик.

Синтез (H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>COOH)ZrF<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O описан в [ 28 ].

**Рентгеноструктурные исследования.** Все исследованные кристаллы были прозрачные, бесцветные и хорошо ограненные. Наборы интенсивностей рентгеновских отражений получены на дифрактометре BRUKER SMART-1000 CCD (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор). Для всех образцов введено поглощение рентгеновских лучей с учетом огранки монокристаллов. Структуры решены прямым методом и уточнены МНК в анизотропном приближении неводородных атомов. Атомы водорода молекул воды, карбоксильных и аммонийных групп локализованы из разностных синтезов электронной плотности и уточнены с тепловыми параметрами, равными 1,5U<sub>eq</sub>(O, N). Остальные водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные позиции. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам SMART и SAINT Plus [ 29, 30 ]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [ 31 ]. Основные кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей — в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами 779537, 779538 и 779539, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические структуры соединений I—III образованы из практически плоских полимерных анионных фторциркониевых слоев и расположенных между ними слоев, содержащих протонированные органические катионы и молекулы H<sub>2</sub>O (рис. 1). Основой исследованных структур являются бесконечные слои состава  $\frac{2}{\infty}[\text{ZrF}_5]^-$ , построенные из реберно-связанных Zr-восьмигранников. Координационными многогранниками атомов Zr являются незначительно искаженные додекаэдры Хорда [ 32 ], делящие 6 своих вершин с соседними Zr-полиэдрами (рис. 2). Атомы Zr формируют в структурах гексадерные циклы, в которых 2 мостико-

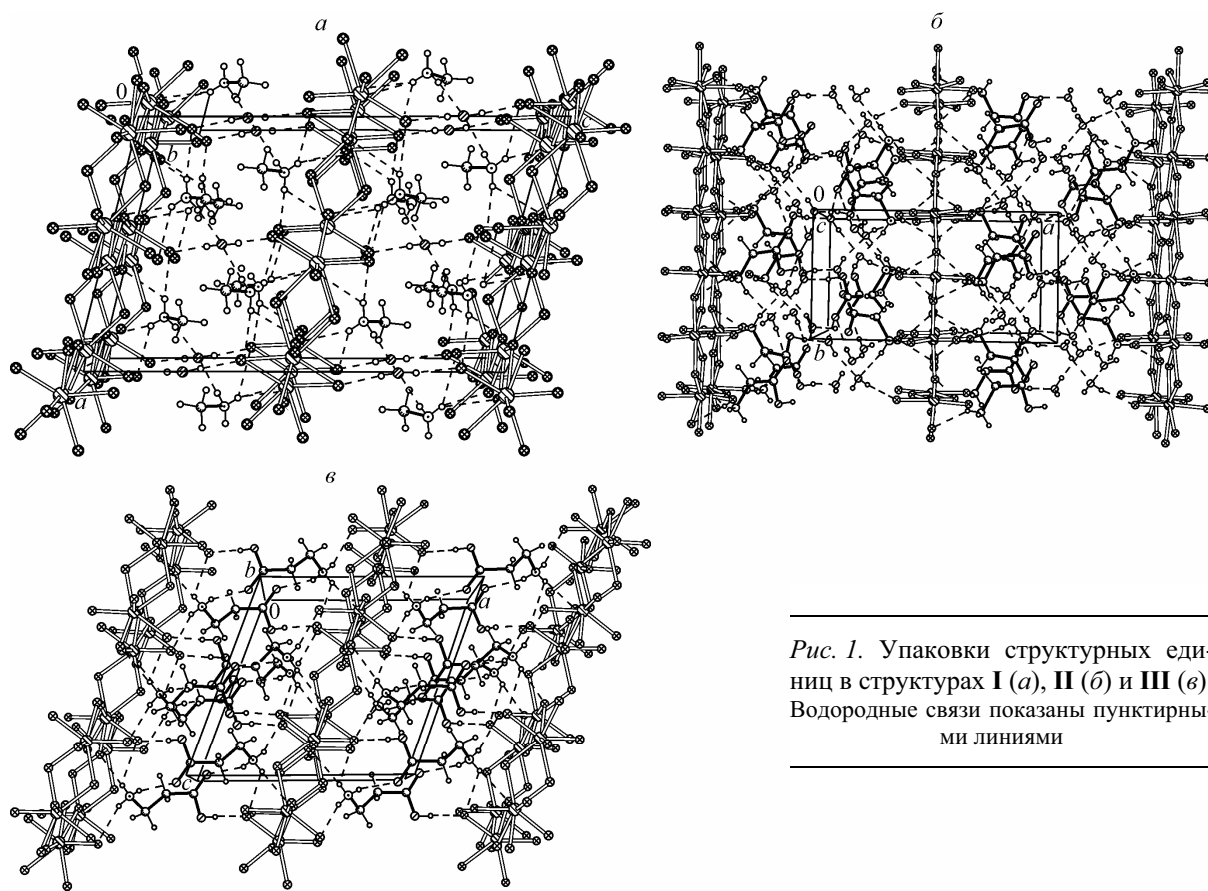


Рис. 1. Упаковки структурных единиц в структурах I (а), II (б) и III (в). Водородные связи показаны пунктирными линиями

вых ребра расположены в плоскости циркониевых слоев  $\{F(2)\dots F(2)^{ii}$  и  $F(3)\dots F(3)^{iii}$  в I;  $F(2)\dots F(3)$  и  $F(2)^{iv}\dots F(3)^{iv}$  в II и III}, а одно — перпендикулярно слою  $\{F(1)\dots F(1)^i$  в I и  $F(1)\dots F(1)^{iii}$  в II и III}. Фторциркониевые слои ориентированы параллельно плоскости (001) в I и параллельно плоскости (100) в II и III. Терминальные атомы F(4) и F(5) в структурах являются акцепторами наиболее коротких водородных связей D—H...F от катионов и молекул

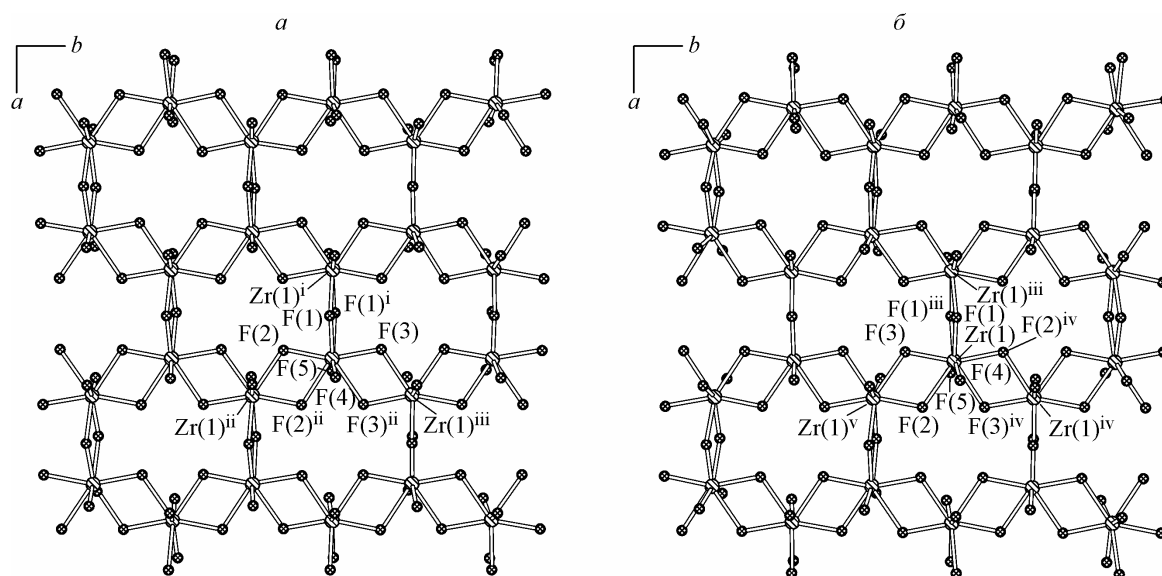


Рис. 2. Фрагменты фторциркониевых слоев в структурах I (а), II и III (б)

## Водородные связи в структурах I—III

Связь D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град.
(CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> )ZrF <sub>5</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O				
N(1)—H(4)...F(4) <sup>vii</sup>	0,78(3)	2,06(3)	2,781(1)	154,0(2)
N(1)—H(3)...F(2)	0,72(4)	2,55(3)	3,060(2)	129,9(2)
N(1)—H(3)...F(3) <sup>viii</sup>	0,72(4)	2,43(3)	3,093(2)	155,4(3)
N(1)—H(3)...F(5) <sup>ii</sup>	0,72(4)	2,24(4)	2,795(2)	134,9(3)
N(1)—H(2)...O(1)	0,99(2)	2,00(2)	2,952(2)	160,3(2)
O(1)—H(1)...F(4) <sup>vi</sup>	0,81(2)	1,95(2)	2,762(1)	174,6(2)
(H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> COOH)ZrF <sub>5</sub> ·2H <sub>2</sub> O				
O(2)—H(1)...O(3) <sup>ix</sup>	0,91(3)	1,62(3)	2,529(2)	172(2)
O(3)—H(3A)...O(1)	0,73(2)	2,18(2)	2,896(2)	167(3)
O(3)—H(3B)...O(4) <sup>x</sup>	0,728(2)	2,05(2)	2,723(2)	155(3)
O(4)—H(4A)...F(5)	0,73(2)	2,01(2)	2,735(1)	171(3)
O(4)—H(4B)...O(1) <sup>iv</sup>	0,73(2)	2,12(2)	2,849(2)	174(3)
N(1)—H(2A)...F(5) <sup>vi</sup>	0,83(2)	1,91(2)	2,727(2)	170(2)
N(1)—H(2B)...O(4) <sup>iv</sup>	0,82(2)	2,02(2)	2,810(2)	163(2)
N(1)—H(2C)...F(4)	0,82(2)	2,29(3)	2,826(2)	123(2)
N(1)—H(2C)...F(3) <sup>iv</sup>	0,82(2)	2,33(2)	3,083(2)	153(2)
N(1)—H(2C)...F(2)	0,82(2)	2,50(2)	3,187(2)	142(2)
(H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH)ZrF <sub>5</sub>				
N(1)—H(4)...F(3) <sup>xi</sup>	0,80(2)	2,33(2)	3,127(3)	176(3)
N(1)—H(3)...O(1) <sup>xii</sup>	0,81(2)	2,13(2)	2,869(3)	154(2)
N(1)—H(2)...F(4)	0,80(2)	2,12(2)	2,780(3)	140(3)
O(2)—H(1)...F(5) <sup>viii</sup>	0,79(2)	1,81(2)	2,597(2)	176(3)

Симметрические преобразования: (i)  $[-x+1/2, -y+3/2, -z]$ ; (ii)  $[-x+1, -y+1, -z]$ ; (iii)  $[-x+1, -y+2, -z]$ ; (iv)  $[-x+1, y+1/2, -z+1/2]$ ; (v)  $[-x+1, y-1/2, -z+1/2]$ ; (vi)  $[-x+1, y, -z+1/2]$ ; (vii)  $[x-1/2, y-1/2, z]$ ; (viii)  $[x, y-1, z]$ ; (ix)  $[-x, y+1/2, -z+3/2]$ ; (x)  $[-x+1, -y+1, -z+1]$ ; (xi)  $[x, -y+3/2, z+1/2]$ ; (xii)  $[-x, -y+2, -z+1]$ ; (xiii)  $[x-1, y, z]$ .

воды (табл. 3). Координаты атомов циркония и атомов фтора в структуре II близки к значениям соответствующих координат в структуре III, поэтому отчасти можно говорить об изоструктурности неорганических составляющих соединений II и III.

В межслоевом пространстве структуры I молекула H<sub>2</sub>O и 2 катиона метиламмония объединены водородными связями N—H(2)...O в трехчленный ассоциат (рис. 3, а), связанный Н-связями с атомами фтора (см. рис. 1, а, табл. 3). Координация атома O(1) близка к тетраэдрической.

Асимметричная часть структуры II содержит две молекулы H<sub>2</sub>O и один катион глициния, связанные между собой водородными связями O—H...O и N—H...O (см. рис. 3, б). Атом кислорода O(3) молекулы воды участвует в образовании трех водородных связей и имеет координацию, близкую к плоскотреугольной. При этом он является акцептором наиболее прочной в структуре связи O(2)—H(1)...O(3)<sup>ix</sup> (2,529 Å), образованной с участием карбоксильной группы глициния, и донором связей средней силы O(3)—H(3A)...O(1) (2,896 Å) и O(3)—H(3B)...O(4) (2,723 Å) соответственно для карбонильного атома глициния и второй молекулы H<sub>2</sub>O. Атом кислорода O(4) молекулы воды участвует в образовании четырех водородных связей средней силы, в двух Н-связях он выступает как донор O(4)—H(4A)...F(5) (2,735 Å) и O(4)—H(4B)...O(1)<sup>iv</sup>

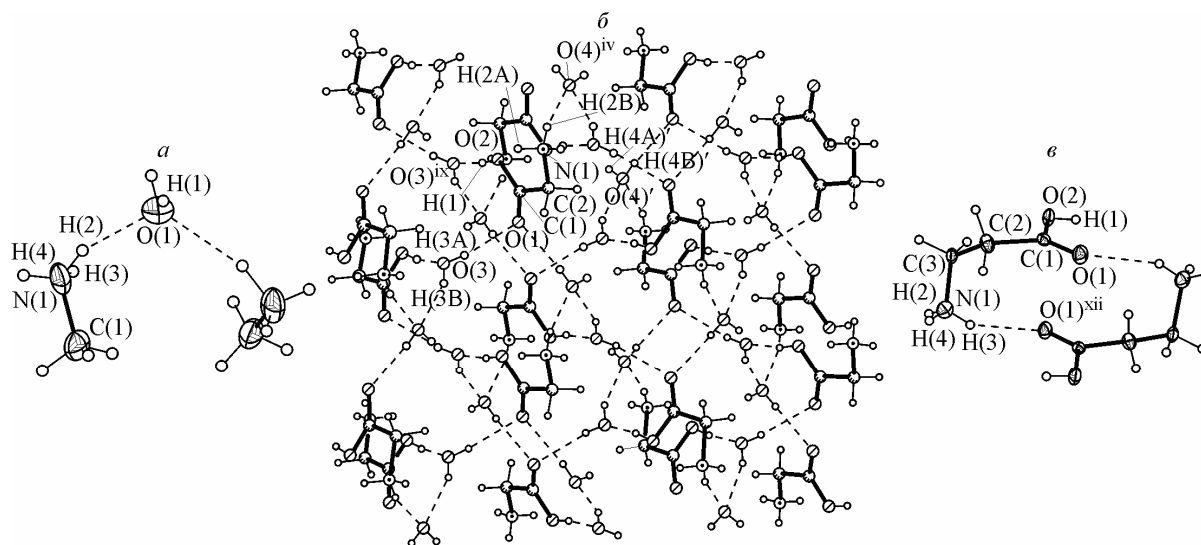


Рис. 3. Системы водородных связей в межслоевом пространстве в структурах I (а), II (б) и III (в). Водородные связи показаны пунктирными линиями

(2,849 Å) и в двух как акцептор O(3)—H(3B)...O(4)<sup>x</sup> (2,723 Å) и N(1)—H(2B)...O(4)<sup>ix</sup> (2,810 Å). Координация атома O(4) близка к тетраэдрической. Следует отметить, что в II реализована наиболее разветвленная система водородных связей из всех известных структур слоистых фторцирконатов.

В структуре III катионы  $\beta$ -аланиния попарно объединены Н-связями N—H...O в димолекулярные группы с центром симметрии посередине (см. рис. 3, в).

Строение исследованных нами соединений I—III сходно со строением соединений (C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)Zr<sub>2</sub>F<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O (IV), (H<sub>3</sub>O)ZrF<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (V) и (H<sub>3</sub>O)ZrF<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O (VI) [9—11]. В этих шести структурах Zr-полиэдры объединены друг с другом в сетчатые, практически плоские анионные слои состава  ${}^2_{\infty}[\text{ZrF}_5]^-$  (наибольший выход атомов Zr из средней плоскости слоя наблюдается в структуре IV — 0,122 Å). В слоях можно выделить цепочки из связанных по ребрам Zr-полиэдров, простирающиеся вдоль направления [010] в структурах I—III и [101], [100] и [001] в структурах IV—VI соответственно. Между собой цепочки сопряжены также по ребрам. В каждой структуре межатомные расстояния Zr...Zr в цепочках близки и короче, чем между цепями, а значения углов Zr—Zr—Zr в цепях значительно больше соответствующих углов между цепями (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния Zr...Zr и величины углов Zr—Zr—Zr в структурах I—VI

Структура	Расстояние Zr...Zr, Å		Угол Zr—Zr—Zr, град.	
	$d_1^*$	$d_2^{**}$	$\omega_1^*$	$\omega_2^{**}$
I	3,6413(2), 3,6421(2)	3,6672(2)	131,140(5)	114,439(5), 114,418(5)
II	3,6140(1)×2	3,6705(3)	132,423(7)	114,464(5), 112,968(4)
III	3,636(1)×2	3,677(1)	131,36(2)	115,51(1), 113,01(1)
IV	3,648, 3,655	3,677	131,16, 131,28	114,19, 114,28, 114,43×2
V	3,562×2	3,612	136,61	111,70×2
VI	3,601×2	3,650	132,97	111,70×2

\* Межатомные расстояния ( $d_1$ ) и углы ( $\omega_1$ ) внутри полимерной цепи.

\*\* Межатомные расстояния ( $d_2$ ) и углы ( $\omega_2$ ) между цепями.

Выполненное исследование позволило установить строение трех новых гибридных органически-неорганических слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глициния и β-аланиния и пополнить ряд кристаллических структур плоскими сетчатыми анионными слоями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00355).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 8. – С. 604.
2. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 4. – С. 565.
3. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. прикл. химии. – 2000. – **75**, № 6. – С. 966.
4. Bauer M.R., Pugmire D.L., Paulsen B.L. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**, N 1. – P. 47.
5. Ellingham P.E., Gordon P.G., Guy F., Rosevear J. // Text. Res. J. – 1983. – **53**, N 10. – P. 577.
6. Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1998. – **24**, № 11. – С. 803.
7. Gao Y., Guery J., Jacoboni C. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1992. – **29**, N 6. – P. 1243.
8. Laval J.P., Abaouz A. // J. Solid State Chem. – 1992. – **101**, N 1. – P. 18.
9. Sykora R.E., Ruf M., Albrecht-Schmitt T.E. // J. Solid State Chem. – 2001. – **159**, N 1. – P. 198.
10. Charpin P., Lance M., Nierlich M. et al. // Acta Crystallogr. – 1988. – **C44**, N 10. – P. 1698.
11. Marsh R.E. // Acta Crystallogr. – 1989. – **C45**, N 6. – P. 980.
12. Laval J.P., Abaouz A. // J. Solid State Chem. – 1992. – **100**, N 1. – P. 90.
13. Taoudi A., Mikou A., Laval J.P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1996. – **33**, N 10. – P. 1051.
14. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. // J. Solid State Chem. – 1981. – **38**, N 1. – P. 121.
15. Gaumet V., ElGhozzi M., Avignant D. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1997. – **34**, N 3. – P. 283.
16. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 11. – С. 1483.
17. Gao Y., Guery J., Le Bail A. et al. // J. Solid State Chem. – 1992. – **98**, N 1. – P. 11.
18. Кузнецов В.Я., Гусев А.И., Чукланова Е.В. и др. // Кристаллография. – 1991. – **36**, № 3. – С. 600.
19. Brunton G. // Acta Crystallogr. – 1971. – **B27**, N 9. – P. 1944.
20. Laval J.P., Frit B., Lucas J.J. // J. Solid State Chem. – 1988. – **72**, N 2. – P. 181.
21. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 1. – С. 35.
22. Koller D., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2000. – **626**, N 6. – P. 1429.
23. Le Bail A. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. – 1996. – **33**, N 11. – P. 1211.
24. Mansouri I., Avignant D. // J. Solid State Chem. – 1984. – **51**, N 1. – P. 91.
25. Koller D., Müller B.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – **628**, N 3. – P. 575.
26. Saada M.A., Hemon-Ribaud A., Maisonneuve V. et al. // Acta Crystallogr. – 2003. – **E59**, N 9. – P. i131.
27. Avignant D., Caignol E., Chevalier R., Cousseins J.C. // Rev. Chim. Min. – 1987. – **24**, N 4. – P. 391.
28. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 5. – С. 807.
29. Bruker (1998). SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
30. Bruker (2003). SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
31. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112.
32. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, N 2. – С. 266.