

УДК 541.49:546.677

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОГО ДОДЕКАВОЛЬФРАМОФОСФАТА
ПИРИДИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ СОСТАВА $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$** **Г.З. Казиев¹, О.А. Кириченко¹, А.И. Сташ², Сауль О. Киньонес³, Е.А. Соловьева¹,
Ю.-Щ. Чен⁴**¹Московский педагогический государственный университет, Москва

E-mail: gkaziev@mail.ru

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва³Мексиканский национальный университет (UAM, Ascarotzalko), Мехико⁴Университет Чикаго, Иллинойс, США

Статья поступила 25 июля 2013 г.

Синтезирован кислый додекавольфрамофосфат пиридин-3-карбоновой кислоты состава $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$. Соединение исследовано химическим, ИК спектроскопическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим методами анализа. Установлено, что при 290 К соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}$) (I) с параметрами элементарной ячейки: $a = 33,015(6) \text{ \AA}$, $c = 12,010(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 11337(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 9$. При понижении температуры до 100 К происходит фазовый переход с повышением симметрии до $R\bar{3}m$ (II), с параметрами элементарной ячейки: $a = 33,072(1) \text{ \AA}$, $c = 24,234(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 22955(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$.

Ключевые слова: гетерополисоединения, рентгеноструктурный анализ, физико-химические свойства.

На протяжении многих лет гетерополисоединения (ГПС) являются предметом научного интереса многих исследователей в области химии, физики, биохимии и др. ГПС — это один из необычных и интересных в теоретическом отношении класс координационных соединений, который относится к полилигандным соединениям [1—6]. Перспективным направлением является моделирование, синтез и определение структурных характеристик новых гибридных материалов.

В настоящее время особое внимание обращено на наноструктурированные полимеры со сложной архитектурой макромолекул изо- и гетерополисоединений ванадия, молибдена и вольфрама с органическими и неорганическими внешнесферными катионами.

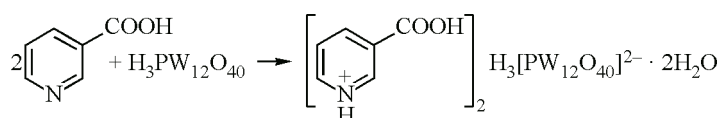
Островной характер, высокая симметрия изолированных многоатомных ГПА, большая поверхность при относительно небольшом отрицательном заряде, наноразмерность и полифункциональность данных соединений приводит к уникальным свойствам ГПС, обуславливает несомненную перспективность данных соединений в плане направленного синтеза новых веществ с заранее заданными координационными свойствами. Немаловажное значение имеет и то, что гетерополикислоты являются более сильными кислотами и обладают большей способностью к восстановлению, чем исходные компоненты.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств ГПС кислого додекавольфрамофосфата пиридин-3-карбоновой кислоты состава $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами был синтезирован додекавольфрамфосфат анилина [6]. Рентгеноструктурное исследование показало, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с $Z = 2$.

Синтез кислого додекавольфрамфосфата пиридин-3-карбоновой кислоты состава $(C_6NO_2H_5)H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ проводили в горячей воде при температуре 50 °С, мольное соотношение реагентов 2:1 (никотиновая кислота: гетерополиоксид). В горячей дистиллированной воде растворяли никотиновую кислоту, а затем к полученному раствору добавляли фосфорновольфрамовую кислоту, предварительно растворенную в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор тут же перемешивали и прекращали нагревание. Далее его помещали в эксикатор и высушивали над концентрированной серной кислотой.



Через несколько суток выпадали белые блестящие кристаллы с перламутровым оттенком кубической формы. Полученное ГПС хорошо растворимо в воде.

Химический состав соединения (табл. 1) установили масс-спектральным методом на установке ЭМАЛ-2 (точность измерения 20 % по примесям от исходного вещества), наличие кристаллизационной воды — ТГА.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на синхротронном излучении в Национальной лаборатории Аргонн, США [7]. Экспериментальные данные были собраны при температурах 290 К (I) и 100 К (II), используя алмазный (1 1 1) кристалл-монокроматор на дифрактометре Bruker Apex II с CCD-детектором. Образец охлаждали при помощи низкотемпературной приставки к дифрактометру Oxford Cryostream. Данные были получены ϕ -сканированием с интервалом 0,5°. Набор данных при 290 К был получен на длине волны синхротронного излучения $\lambda = 0,41328 \text{ \AA}$, угле детектора $2\theta = -15^\circ$ и времени экспозиции рентгеновского излучения 0,5 с, кристалл располагался на расстоянии 60 мм от детектора. Данные при 100 К получены при $\lambda = 0,44280 \text{ \AA}$, $2\theta = -20^\circ$, времени экспозиции 0,3 с и расстоянии 70 мм от кристалла до детектора.

Уточнение и интегрирование интенсивностей рентгеновских пиков проводили с помощью программы Apex II [8]. Интегральные интенсивности наборов данных были приведены к единой шкале, усреднены и введена поправка на поглощение рентгеновских лучей с помощью программ SORTAV [9] для структуры I и SADABS [10] для структуры II. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для атомов металла и большинства атомов кислорода, изотропном для остальных атомов. Более подробную информацию о тепловых параметрах можно найти в CIF файлах (см. ниже). Положение атомов водорода не были определены. Все расчеты выполнены по программам комплекса SHELX97 [11].

Основные экспериментальные и кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II приведены в табл. 2, CIF файлы депонированы в неорганическом банке структурных данных ICSD (№ CSD-427353 и CSD-427354).

Межатомные расстояния (d , Å) в структуре I приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

Химический состав синтезированного соединения

$(C_6NO_2H_5)_2[HPW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$	C	N	O	P	W	H ₂ O
Найдено, %	4,44	0,73	21,06	1,20	71,15	1,08
Вычислено, %	4,56	0,89	22,28	0,98	69,81	1,14

Экспериментальные, кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и II соединения $(C_5H_5NCOOH)_2H[PW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$

Структура	I	II
Температура, К	290(2)	100(2)
Размер кристалла, мм	0,04×0,02×0,01	
Форма кристалла	Призма	
Длина волны, Å	0,41328	0,44280
Сингония; пр. гр.; Z	Тригональная; $R\bar{3}$; 9	Тригональная; $R\bar{3}m$; 18
a, c, Å	33,015(6), 12,010(2)	33,072(1), 24,234(1)
V, Å ³	11337(4)	22955(2)
Кол-во измер. / независ. отражений	34248 / 8145 ($R_{int} = 0,086$)	134639 / 15716 ($R_{int} = 0,054$)
Кол-во отражений с $I > 2\sigma(I)$	4677	12077
θ , град.	1,24—18,00	1,91—24,18
Кол-во уточняемых параметров	292	453
Параметры уточнения	$R = 0,052$, $wR = 0,118$, $S = 0,92$	$R = 0,035$, $wR = 0,084$, $S = 1,04$

Структура синтезированного соединения состоит из изолированного комплексного гетерополианиона $[PW_{12}O_{40}]^{2-}$, двух органических катионов $(C_6NO_2H_5)^+$ и двух молекул кристаллизационной воды. Строение ГПС представлено на рис. 1.

Основу ГПА $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (рис. 2, а) составляют 12 искаженных металл-кислородных октаэдров $\{WO_6\}$, которые распределены по четырем треугольным блокам $\{W_3O_{13}\}$, связанным между собой общими вершинами (см. рис. 2, б). Атомы вольфрама смещены из экваториальной плоскости своих октаэдров к концевым атомам кислорода. В каждом из 12 октаэдров $\{WO_6\}$ имеется по одному концевому атому O_k , в *транс*-положении к которому находится четырежды мостиковый атом кислорода (μ_4-O), связывающий три соседних октаэдра с атомом фосфора

Межатомные расстояния (d , Å) в структуре I при $T = 290$ К

Связь	d	Связь	d	Связь	d
W(1)—O(17)	1,663(11)	W(3)—O(2)	2,444(17)	W(6)—O(15)	1,907(11)
W(1)—O(5)	1,877(11)	W(4)—O(20)	1,676(11)	W(6)—O(2)	2,480(16)
W(1)—O(7)	1,888(11)	W(4)—O(14)	1,863(12)	P(1)—O(1)	1,54(2)
W(1)—O(8)	1,903(12)	W(4)—O(10)	1,879(11)	P(1)—O(2)	1,522(2)
W(1)—O(6)	1,893(11)	W(4)—O(13)	1,892(12)	P(1)—O(3)	1,542(17)
W(1)—O(1)	2,48(2)	W(4)—O(7)	1,904(11)	P(1)—O(4)	1,538(17)
W(2)—O(18)	1,659(11)	W(4)—O(3)	2,451(17)	N(1)—C(6)	1,389(8)
W(2)—O(6)	1,863(11)	W(5)—O(21)	1,676(11)	N(1)—C(2)	1,390(3)
W(2)—O(16*)	1,898(12)	W(5)—O(9)	1,863(13)	C(2)—C(3)	1,3898
W(2)—O(9)	1,909(13)	W(5)—O(13*)	1,886(12)	C(3)—C(7)	1,28(5)
W(2)—O(14*)	1,916(12)	W(5)—O(15)	1,894(11)	C(3)—C(4)	1,390(8)
W(2)—O(1)	2,43(2)	W(5)—O(11)	1,895(11)	C(4)—C(5)	1,389(4)
W(3)—O(19)	1,685(10)	W(5)—O(2)	2,497(17)	C(5)—C(6)	1,390(2)
W(3)—O(12)	1,880(11)	W(6)—O(22)	1,651(11)	C(7)—O(23)	1,30(5)
W(3)—O(8)	1,884(11)	W(6)—O(16)	1,857(12)	C(7)—O(24)	1,36(5)
W(3)—O(11)	1,886(11)	W(6)—O(12)	1,894(12)		
W(3)—O(10)	1,907(11)	W(6)—O(5*)	1,898(11)		

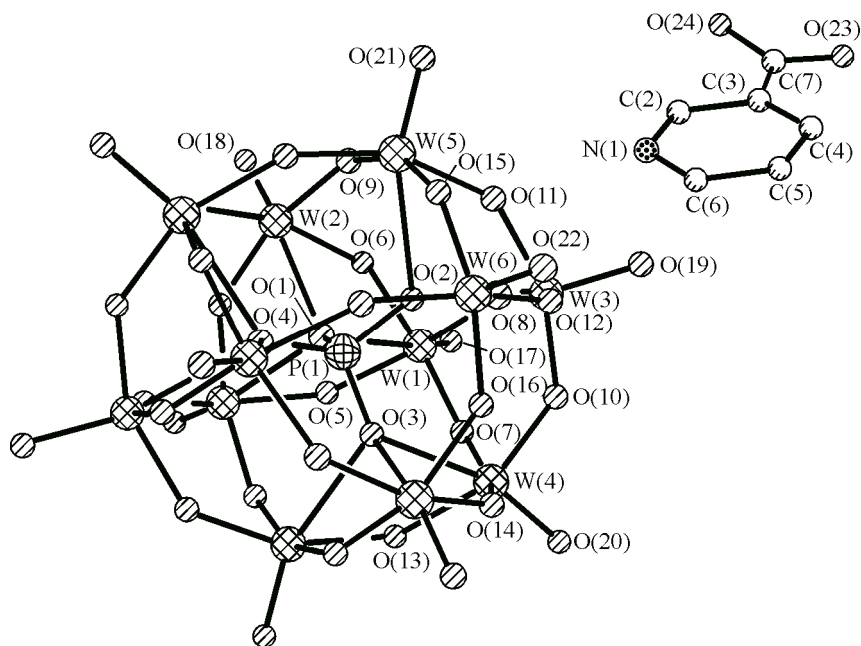


Рис. 1. Строение ГПС на примере структуры I

центральной группы $\{PO_4\}$. Октаэдр $\{WO_6\}$ содержит также четыре мостиковых атома $O_{\mu 2}$, два из которых связывают атомы W одной триады, два других — соседних триад (см. рис. 2, в). Первые участвуют в сочленении октаэдров одной триады по общему ребру, вторые — соседних триад по общим вершинам. Вследствие двух способов связи октаэдров — по вершинам и по ребрам — в ГПА образуются кислородные мостики W—O—W двух типов: 12 почти линейных и 12 изогнутых [12—18].

В центре аниона располагается гетероатом — фосфор, который находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода (O_{12} , O_{13} , O_{14} и $O_{14\#}$), каждый из которых ковалентно связан с тремя атомами вольфрама искаженных октаэдров WO_6 .

Средние межатомные расстояния в ГПА, структура I, составляют: P— $O_{\mu 4}$ (1,535 Å), W— O_{κ} (1,685 Å), W— $O_{\mu 4}$ (2,440 Å) и W— $O_{\mu 2}$ (1,904 Å) (см. табл. 3).

Для структуры I было установлено, что каждый из атомов кислорода, находящихся в тетраэдрическом окружении атома фосфора в комплексном гетерополианионе $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, разупорядочен по двум координатам с вероятностью 0,5, т.е. связан поочередно с двумя соседними атомами вольфрама (см. рис. 2, а). Кроме того, мостиковые атомы кислорода, связывающие соседние атомы вольфрама, имеют ярко выраженную анизотропию теплового колебания (см. рис. 2, б), что указывает на то, что разупорядоченным может быть весь ГПА. Для выяснения характера разупорядочения структуры были дополнительно проведены ряд низкотемпера-

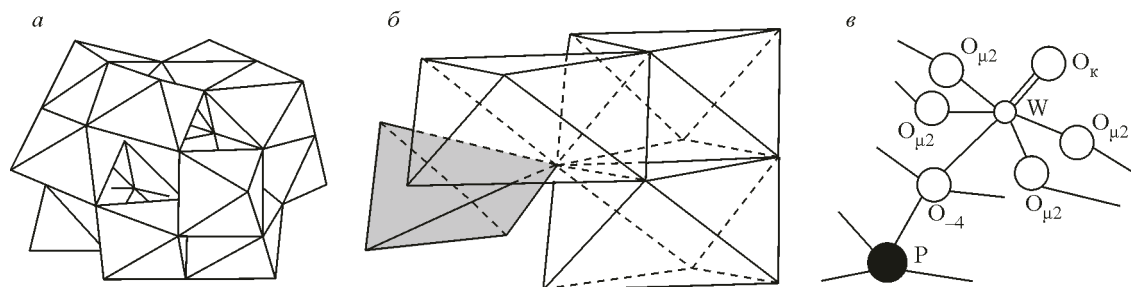


Рис. 2. Структуры ГПА: общая структура кеггиновского ГПА (а), строение блока W_3O_{13} (б), соединение октаэдра WO_6 с гетероатомом (в)

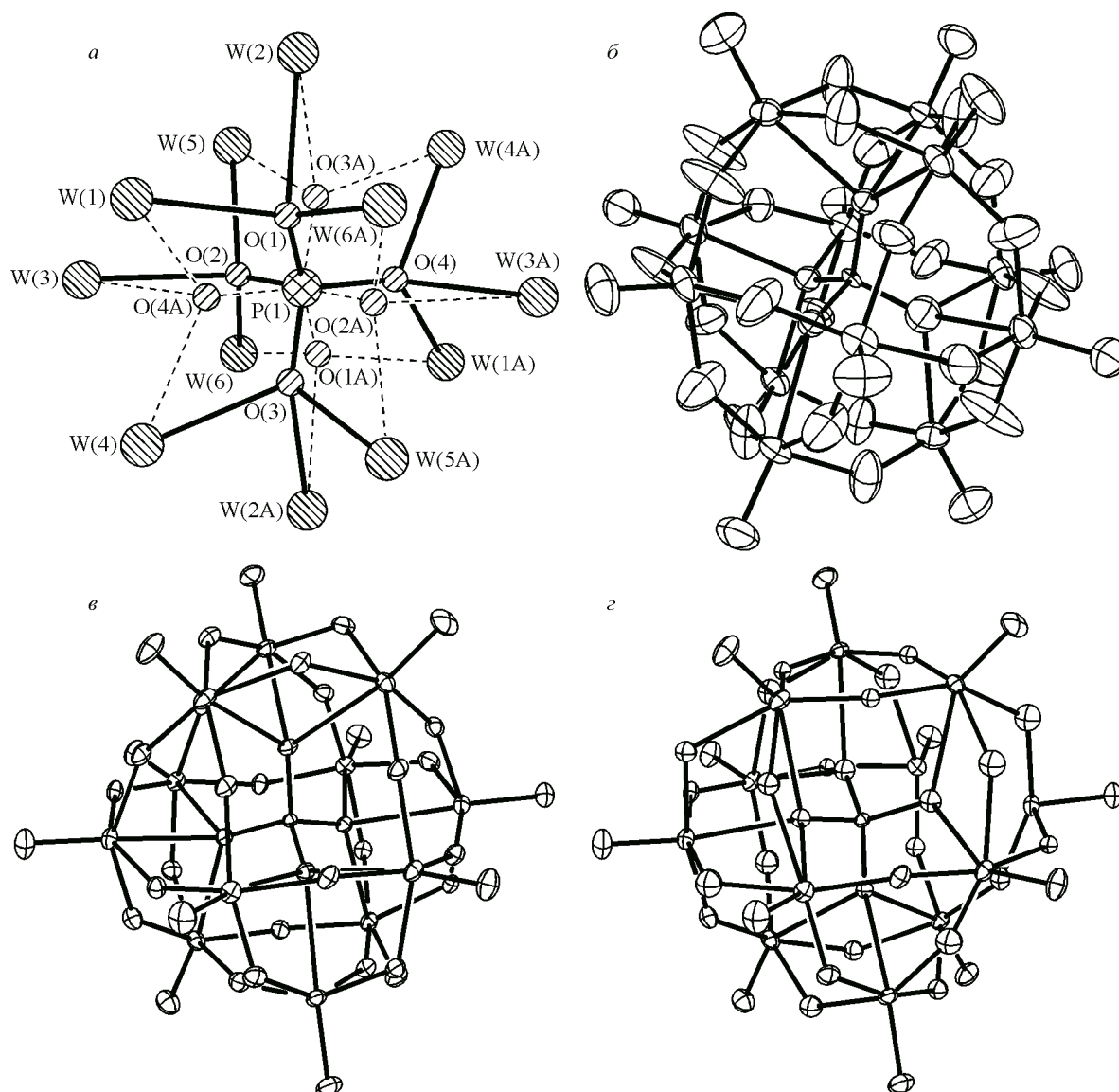


Рис. 3. Структура гетерополианиона $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$: характер разупорядочения внутрисферных атомов кислорода в структурах I и II (а); структура ГПА I, эллипсоиды теплового смещения показаны с вероятностью 50% (б); структура ГПА II с координатами атомов кислорода $k1$ (в) и $k2$ (г) при одинаковой проекции в пространстве

турных (при 200 К, 150 К и 100 К) экспериментов. Было установлено, что при температуре 100 К (структура II) произошел фазовый переход с удвоением периода c и повышением симметрии с $R\bar{3}$ до $R\bar{3}m$. Точка фазового перехода лежит в температурном интервале между 150 К и 100 К. При этом в структуре II сохранился характер разупорядочения внутрисферных атомов кислорода, но уже с соотношением вероятности положения атомов 0,89($k1$) к 0,11($k2$). В таком же соотношении разделились позиции мостиковых атомов кислорода, связывающие соседние атомы вольфрама. На рис. 3 приведены проекции структуры II с координатами $k1$ (см. рис. 3, в) и $k2$ (см. рис. 3, г) при одинаковой пространственной ориентации. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что ГПА при комнатной температуре имеет динамическое разупорядочение по двум позициям и с понижением температуры фиксируется в одной из позиций. Причиной остаточного разупорядочения в структуре II, видимо, является недостаточная отдаленность температуры эксперимента от точки фазового перехода.

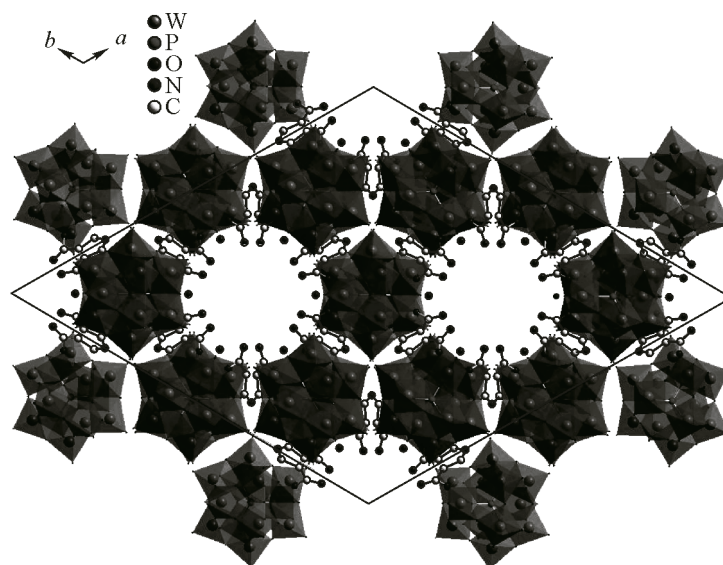


Рис. 4. Упаковка структуры соединения в кристалле вдоль оси c

В структурах **I** и **II** молекула никотиновой кислоты разупорядочена по двум позициям с 50%-й вероятностью, причем во второй позиции молекула развернута на 180° относительно первой позиции. Это свидетельствует о статическом характере данного разупорядочения.

Другой особенностью структуры исследуемого соединения является способ упаковки молекул в кристалле (рис. 4). Гетерополианионы в полиэдрах упаковываются таким образом, что вдоль оси c возникают сквозные каналы. Внутри канала располагаются атомы кислорода никотиновой кислоты. Ближайшее расстояние между этими атомами по диагонали канала с учетом наличия разупорядочения молекул никотиновой кислоты составляет 8,84 и 9,11 Å для **I** и **II** соответственно. Вычитая величину ван-дер-ваальсового радиуса атомов кислорода, который равен 1,52 Å [19], получим, что диаметр каналов составляет 5,80 и 6,07 Å для структур **I** и **II** соответственно.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P соединения записывали в дейтерированной гексаметилтриамидфосфорной кислоте на спектрометре JEOL JNM-ECX400 с рабочей частотой 400 МГц; химические сдвиги приведены относительно ТМС и H_3PO_4 (для ^{31}P) как внешнего стандарта.

В спектрах ЯМР ^1H соединения **I** появляются все необходимые сигналы органического фрагмента, но по сравнению с аналогичным спектром свободной никотиновой кислоты появляется химический сдвиг в области $\delta = 8,15$ м.д., который при нагревании раствора образца до 45°C уширялся. Этот факт указывает на протонирование атома азота при образовании ГПС с образованием связи между органическим внешнесферным катионом и гетерополианионом (ГПА). Химический сдвиг протона карбоксильной группы — COOH для ГПС смещен в область слабого поля ($\delta = 4,07$ м.д.), что также связано с влиянием образовавшегося протонированного азота. Химический сдвиг ^{31}P смещен в сторону больших значений относительно незакомплексованного PO_4^{3-} и проявляется в области 19,07 м.д. В анионе $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ каждый атом кислорода PO_4^* связан с тремя атомами металла координационной сферы. Степень взаимодействия этих атомов кислорода O^* с фосфором определяется способностью металла оттягивать электронную плотность с атома кислорода. Таким образом, атомы O^* в различной степени экранируют атом фосфора. В случае вольфрамового аниона фосфор экранирован в большей степени по сравнению с ванадатным и молибденовым анионами.

ИК спектр соединения регистрировали в диапазоне волновых чисел $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на Фурье спектрометре Nicolet 380 методом пропускания (суспензия с вазелиновым маслом) на стеклах CsI. ИК спектры обрабатывались с помощью программы OMNIC (рис. 5).

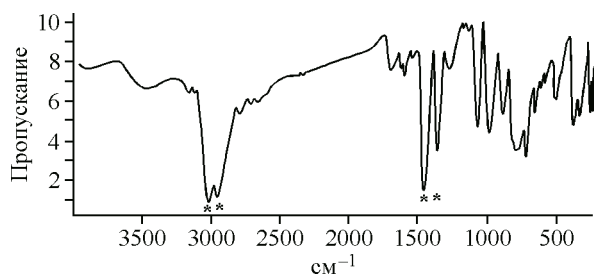


Рис. 5. ИК спектр соединения I

Для сложных молекул, какими и являются ГПС, полный анализ нормальных колебаний затруднен, и поэтому отнесение полос проводили в предположении групповых колебаний, как это делается в большинстве работ по колебательным спектрам сложных соединений [20—25].

Согласно общепринятым представлениям, полоса в области 1000—900 см^{-1} относится к колебаниям кратных связей $\text{M}=\text{O}$. Для мостиковой связи $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ наблюдаются три полосы, обусловленные валентными колебаниями и одним деформационным. Эти полосы проявляются в области 900—400 см^{-1} . Полосы ниже 300 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям каркасного аниона. Колебания внутреннего аниона ЭO_4 проявляются в области 1100—800 и 600 см^{-1} .

Колебания в области 1579—1575 см^{-1} относятся к колебаниям ароматического кольца; 1112 и 1082 см^{-1} — к плоскостным и деформационным колебаниям групп CH , в области 1700 см^{-1} — к колебаниям группы COOH .

Сравнивая спектры чистой никотиновой кислоты и комплексной соли, можно отметить появление интенсивных полос в области 978 и 968 см^{-1} для группы $\text{W}=\text{O}$; полосы поглощения в области 889 и 784 см^{-1} относятся к антисимметричным валентным колебаниям псевдолинейных и изогнутых связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$, а симметричные валентные колебания этих групп проявляются в области 510—516 см^{-1} . Следует отметить, что во всех случаях интенсивность полос при 784 см^{-1} несколько выше, чем интенсивность полосы при 889 см^{-1} , хотя число связей, обуславливающих эти колебания, одинаково. Это может быть объяснено тем, что изогнутая связь имеет больший ионный характер. Полосы 400—200 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям всего каркаса аниона. Колебания в области 1080 и 593 см^{-1} соответствуют колебаниям внутреннего тетраэдра PO_4 . Молекулы воды в соединении характеризуются полосами в области 3350—3600 см^{-1} . Аналогичные выводы были сделаны в работах [19, 22, 25, 26], в которых были исследованы колебательные спектры соединений, содержащих ГПА данного типа.

Термогравиметрическое исследование проводили на установке Паулик—Паулик—Эрдей в интервале температур 20—1000 $^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева 10 град./мин. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

На термограмме наблюдаются два эндотермических эффекта. Первый (140 $^{\circ}\text{C}$) относится к удалению двух молекул кристаллизационной воды. Второй (265 $^{\circ}\text{C}$) соответствует плавлению никотиновой кислоты. Три экзотермических эффекта, наблюдаемые на термограмме, соответствуют горению и удалению органической составляющей синтезированного соединения (380 $^{\circ}\text{C}$), о чем свидетельствует потеря около 8 % массы на кривой ТГ. Два экзотермических эффекта при температурах 485 и 645 $^{\circ}\text{C}$ относятся, очевидно, к перекристаллизации продуктов термолитиза с образованием оксидных форм переменного состава.

На основе полученных результатов исследования и анализа литературных данных можно сделать вывод об отсутствии большого влияния типа органического катиона на структуру гетерополианиона для аналогичных соединений. Но можно предполагать, что характер катиона имеет влияние на способ упаковки молекул в кристалле и образование сквозных каналов (см. рис. 4).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 09-03-00400.

Дифракционные исследования с использованием синхротронного излучения проведены при финансовой поддержке министерства энергетики США, научный отдел (контракт № DEAC02'06CH11357). Сектор 15 ChemMatCARS финансируется Национальным фондом науки США и министерством энергетики США (грант NSF/CHE0822838).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казиев Г.З., Карамнов М.А., Ольгин Киньонес С., Сташ А.И., Дутов А.А. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 5. – С. 782.
2. Hargmann J.P., Hargmann D., Zubieta J. // *Angew. Chem. Int.* – 1999. – Ed.38. – P. 2638.
3. Awaga K., Coronado E., Drillon M. // *MRS Bull.* – 2000. – P. 52.
4. Baker L.C.W., Glick D.G. // *Chem. Rev.* – 1998. – **98**, N 1. – P. 4.
5. Hill C.L. // *Chem. Rev.* – 1998. – **98**. – P. 1.
6. Казиев Г.З., Дутов А.А., Ольгин Киньонес С., Коротеев А.М., Бельский В.К., Сташ А.И., Кузнецова Н.В. // *Координац. химия.* – 2005. – **31**, № 4. – С. 273 – 279.
7. ChemMatCARS, Sector 15-B, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Center for Advanced Radiation Sources. ChemMatCARS Sector 15 is principally supported by the National Science Foundation/Department of Energy under grant number NSF/CHE-0822838. Use of the Advanced Photon Source was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.
8. APEX II v.2008.1-0, Bruker, 2007
9. Blessing R.H. // *Cryst. Rev.* – 1987. – **1**. – P. 3 – 58; Blessing R.H. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1989. – **22**. – P. 396 – 397; Blessing R.H. // *Acta Crystallogr.* – 1995. – **A51**. – P. 33 – 38.
10. SADABS-2008/1 – Bruker AXS area detector scaling and absorption correction.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
12. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия.* – **19**. – М.: ВИНТИ, 1985. – С. 3.
13. Спицын В.И., Торченкова Е.А., Казанский Л.П. // *Итоги науки и техники. Сер. неорган. химия.* – **10**. – М.: ВИНТИ, 1984. – С. 65.
14. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А. // *Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия.* – **19**. – М.: ВИНТИ, 1985. – С. 79.
15. Vasylyev M., Porovitz-Biro R., Shimon L.J.W., Neumann R. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – **656**. – P. 27.
16. Ольгин Киньонес С., Казиев Г.З., Де Ита А., Коротеев А.М., Заводник В.Е., Кутанова О.А. // *Координац. химия.* – 2007. – **33**, № 9. – С. 660.
17. Coronado A.E., Galan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J., Lauhkin V.L. // *Nature.* – 2000. – **408**. – P. 447.
18. Vasylyev M., Popovitz-Biro R., Shimon L.J.W., Neumann R. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – **656**. – P. 27 – 35.
19. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
20. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Thouvenot R.T., Frank R. // *Inorgan. Chem.* – 1983. – **22**. – P. 207 – 221.
21. Казанский Л.П. Гетерокомплексы. Молекулярное, протонное и электронное строение. Дис. ... док. хим. н. – М., 1987.
22. Beattie L.R., Gall M.J. // *J. Chem. Soc.* – 1981. – N 22. – P. 3569 – 3571.
23. Накамото К. ИК спектры неорганических соединений. – М.: Мир, 1965.
24. Казанский Л.П., Голубев А.М. Химия соединений Мо(VI) и W(VI). – Новосибирск: Наука, 1979.
25. Казанский Л.П. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1975. – № 3. – С. 502.