

УДК 548.736:546.883'161

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕПТАФТОРИДОТАНТАЛАТОВ(V)
С МОНО- И ДИПРОТОНИРОВАННЫМ КАТИОНОМ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЯ****А.А. Удовенко, Р.Л. Давидович, В.Б. Логвинова***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: udovenko@ich.dvo.ru

Статья поступила 13 января 2015 г.

Определены кристаллические структуры впервые синтезированных гептафторидотанталатов(V) с моно- и дипротонированным катионом гетероциклического основания 4-амино-1,2,4-триазолия $(C_2H_5N_4)_2TaF_7$ и $(C_2H_6N_4)TaF_7 \cdot H_2O$. Ромбические кристаллы $(C_2H_5N_4)_2TaF_7$ (пр. гр. *Smc2*₁) образованы комплексными анионами $[TaF_7]^{2-}$ с конфигурацией моношапочной тригональной призмы и монопротонированными катионами $(C_2H_5N_4)^+$, один из которых статистически разупорядочен. Кристаллическая структура $(C_2H_6N_4)TaF_7 \cdot H_2O$ (пр. гр. *Pna2*₁) составлена из пентагонально-бипирамидальных комплексных анионов $[TaF_7]^{2-}$, дипротонированных катионов $(C_2H_6N_4)^{2+}$ и молекул кристаллизационной H_2O . В структуре **I** катионы $(C_2H_5N_4)^+$ присутствуют одновременно в виде *цис*- и *транс*-конформеров. Образование дипротонированного катиона 4-амино-1,2,4-триазолия $(C_2H_6N_4)^{2+}$ установлено впервые. Посредством ионных взаимодействий и водородных связей $N-H \cdots F$, $N-H \cdots N$ и $O-H \cdots F$ структурные элементы **I** и **II** объединяются в трехмерное образование.

DOI: 10.15372/JSC20150826

Ключевые слова: гептафторидотанталат(V), кристаллическая структура, комплексный анион, 4-амино-1,2,4-триазол, моношапочная тригональная призма, пентагональная бипирамида.

Тантал со фтором образует три типа фторидотанталатов(V), содержащих комплексные анионы $[TaF_6]^-$, $[TaF_7]^{2-}$ и $[TaF_8]^{3-}$. Синтезированы и структурно исследованы многочисленные гексафторидотанталаты(V) с одно- и двухвалентными неорганическими и протонированными органическими катионами, содержащие октаэдрические комплексные анионы $[TaF_6]^-$ [1]. Сведений о гептафторидотанталатах(V) немногочисленны, а октафторидотанталаты(V) представлены одним соединением — Na_3TaF_8 [2]. Описанный недавно комплексный фторид тантала(V) K_3TaF_8 согласно рентгеноструктурному исследованию является двойной солью $K_2TaF_7 \cdot KF$ [3].

Среди гептафторидотанталатов(V) с одновалентными катионами наиболее полно, в том числе и методом рентгеноструктурного анализа, исследовано соединение K_2TaF_7 [4—7], применяемое в технологии при получении металла. Для остальных комплексных фторидов тантала(V) с одновалентными катионами Na_2TaF_7 , $Na_2TaF_7 \cdot H_2O$ [8], $Li_2TaF_7 \cdot 2H_2O$, M_2TaF_7 ($M = Rb, Cs, NH_4$) [9] получены лишь рентгенометрические данные, а для соединений $M^{II}TaF_7 \cdot 6H_2O$ ($M^{II} = Mn, Co, Ni, Zn$ и Cd) определены сингония, параметры элементарной ячейки и приведены таблицы индцированных рентгенометрических данных [10]. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле определены кристаллические структуры $M^{II}TaF_7$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb$) [11], $(enH_2)TaF_7$ [12], $(C_4H_{10}N_2H_2)TaF_7$ [13], $(trenH_4)(TaF_7)_2$ и $(trenH_4)(TaF_7)_2 \cdot H_2O$ [14], а так-

же $(\text{trenH}_3)\text{TaF}_7 \cdot \text{F}$ [15]. Структуры гептафторидотанталатов(V) островного типа образованы из катионов и комплексных анионов $[\text{TaF}_7]^{2-}$, имеющих конфигурацию моношапочной тригональной призмы или пентагональной бипирамиды.

В рамках систематических исследований комплексных фторидов металлов IV и V групп с протонированными катионами органических оснований, проводимых с целью выявления влияния заряда катиона и характера образуемых им водородных связей на состав и строение комплексного аниона, впервые синтезированы комплексные фториды тантала(V) с протонированными катионами гетероциклического основания 4-амино-1,2,4-триазолия. Настоящее сообщение посвящено исследованию кристаллической структуры синтезированных гептафторидотанталатов(V) с моно- и дипротонированным катионом 4-амино-1,2,4-триазолия $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4)_2\text{TaF}_7$ (I) и $(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4)\text{TaF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гептафторидотанталатов(V) проводили путем взаимодействия 4-амино-1,2,4-триазола $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ с раствором $\text{Ta}(\text{OH})_5$ во фтористоводородной кислоте при мольном отношении $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4:\text{Ta}(\text{OH})_5$ 2:1. Навеску $\text{Ta}(\text{OH})_5$ (4 г), помещенную в платиновую чашку, растворяли при нагревании и перемешивании в 20 мл фтористоводородной кислоты (1:1) до полного растворения вещества. К полученному раствору добавляли рассчитанное количество 4-амино-1,2,4-триазола (2,53 г), растворенного в воде. Раствор оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшийся через две недели кристаллический осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием под вакуумом и сушили на воздухе в течение 2 ч.

Анализ полученных кристаллов под микроскопом показал, что они не однородные и представляют собой смесь двух типов: бесформенные многогранники и искаженные октаэдры. Определение параметров одного из типов кристаллов и последующее индентирование дифрактограммы полученных кристаллов с этими параметрами подтвердило, что они являются смесью веществ. Были отобраны кристаллы обоих типов, которые послужили для проведения рентгеноструктурного исследования. Образование смеси кристаллов гептафторидотанталатов(V) при взаимодействии 4-амино-1,2,4-триазола с раствором $\text{Ta}(\text{OH})_5$ во фтористоводородной кислоте при мольном отношении компонентов 2:1 подтверждено повторными синтезами.

Рентгеноструктурное исследование выполнено на дифрактометре Bruker KAPPA APXII CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор экспериментальных данных проведен при 296 К ω -сканированием с шагом $0,3^\circ$ в области полусферы обратного пространства со временем экспозиции 20 с на один кадр при расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [16].

В структуре I один из катионов $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4^+$ статистически разупорядочен. Атомы Ta и F, неводородные атомы триазольного цикла упорядоченного катиона $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4^+$ определены прямым методом, а неводородные атомы триазольного цикла статистически разупорядоченного катиона определены из серии синтезов электронной плотности и уточнены с наложением стандартных ограничений в анизотропном приближении. Положение атомов водорода триазольного цикла упорядоченного катиона рассчитаны геометрически и уточнены в модели наездника, а положение атомов водорода гетероцикла разупорядоченного катиона и амино-групп рассчитаны из геометрических соображений и не уточнялись.

Структура II определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении неводородных атомов. Положение атомов водорода триазольного цикла катиона рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели наездника. Положение атомов H амино-группы рассчитаны из геометрических соображений и не уточнялись, а положение атомов водорода молекулы H_2O выявлены из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и не уточнялись.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены в пакете программ Apex II [17]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [15]. Основные кристаллографические данные и детали

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

| Параметр | I | II |
|--|---|---|
| Брутто-формула | C ₄ H ₁₀ F ₇ N ₈ Ta | C ₂ H ₈ F ₇ N ₄ OTa |
| Молекулярная масса | 484,15 | 418,07 |
| Температура, К | 296(2) | 296(2) |
| Длина волны, Å | MoK _α (0,71073) | MoK _α (0,71073) |
| Сингония | Ромбическая | Ромбическая |
| Пространственная группа | <i>Cmc</i> 2 ₁ | <i>Pna</i> 2 ₁ |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å | 7,9749(6), 13,4113(8), 11,2764(7) | 16,3707(4), 7,9822(2), 7,3815(2) |
| <i>V</i> , Å ³ | 1206,0(1) | 964,57(4) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>d</i> _{выч.} , г/см ³ | 2,666 | 2,879 |
| μ , мм ⁻¹ | 9,210 | 11,487 |
| <i>F</i> (000) | 904 | 768 |
| Форма и размеры кристалла, мм | Призма 0,25×0,20×0,18 | Октаэдр 0,33×0,30×0,30 |
| Область сбора данных по θ , град. | 1,81—43,05 | 1,24—36,77 |
| Измер. / независ. отражений | 19901 / 4505 [<i>R</i> (int) = 0,0225] | 36222 / 4831 [<i>R</i> (int) = 0,0244] |
| Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) | 3878 | 3842 |
| Переменных уточнения | 131 | 138 |
| GOOF | 1,026 | 1,105 |
| <i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²) | <i>R</i> ₁ = 0,0325, <i>wR</i> ₂ = 0,0944 | <i>R</i> ₁ = 0,0283, <i>wR</i> ₂ = 0,0678 |
| <i>R</i> -фактор по всем отражениям | <i>R</i> ₁ = 0,0386, <i>wR</i> ₂ = 0,0998 | <i>R</i> ₁ = 0,0408, <i>wR</i> ₂ = 0,0750 |
| Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å ³ | 1,887 / -1,207 | 1,118 / -3,912 |

уточнения кристаллических структур **I** и **II** приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 2, параметры водородных связей — в табл. 3. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, депонированы в CCDC под 1038576 и 1038577, откуда могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав синтезированных гептафторидотанталатов(V) 4-амино-1,2,4-триазаолия (C₂H₅N₄)₂TaF₇ (**I**) и (C₂H₆N₄)TaF₇·H₂O (**II**) установлен методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура **I** (ромбическая сингония: *a* = 7,9749(6), *b* = 13,4113(8), *c* = 11,2764(7) Å, *Z* = 4, пр. гр. *Cmc*2₁) образована комплексными анионами [TaF₇]²⁻ и монопротонированными катионами (C₂H₅N₄)⁺, один из которых статистически разупорядочен. Атом Ta, окруженный семью атомами F, образует координационный полиэдр TaF₇, имеющий конфигурацию моношапочной тригональной призмы (3:3:1 координация, см. табл. 2) с шапочным атомом фтора, центрирующим одну из прямоугольных граней (рис. 1). Аналогичные по конфигурации координационные полиэдры атома Ta содержатся в кристаллических структурах K₂TaF₇ [3, 4], (trenH₄)(TaF₇)₂·H₂O [12], а также в структуре (trenH₃)TaF₇·F [13].

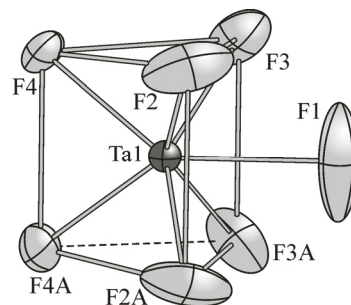


Рис. 1. Строение моношапочного тригонально-призматического комплексного аниона [TaF₇]²⁻ в структуре **I**

Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в структурах I и II

| Связь | d | Угол | ω | Связь | d | Угол | ω |
|-----------|----------|--------------|----------|-----------|-----------|--------------|----------|
| I | | | | II | | | |
| Ta—F(1) | 2,024(2) | F(1)TaF(2)×2 | 76,9(1) | Ta—F(1) | 1,895(3) | F(1)TaF(2) | 178,6(4) |
| Ta—F(2)×2 | 1,859(2) | F(1)TaF(3)×2 | 70,7(1) | Ta—F(2) | 1,890(3) | F(1)TaF(3) | 98,1(1) |
| Ta—F(3)×2 | 1,999(1) | F(2)TaF(3)×2 | 91,4(1) | Ta—F(3) | 1,953(3) | F(1)TaF(4) | 80,9(4) |
| Ta—F(4)×2 | 1,889(1) | F(2)TaF(2A) | 86,2(1) | Ta—F(4) | 1,957(6) | F(1)TaF(5) | 89,8(3) |
| C(1)—N(1) | 1,295(2) | F(3)TaF(3A) | 73,3(1) | Ta—F(5) | 1,992(6) | F(1)TaF(6) | 93,4(4) |
| C(1)—N(3) | 1,333(2) | F(2)TaF(4)×2 | 81,8(1) | Ta—F(6) | 1,914(7) | F(1)TaF(7) | 85,9(4) |
| N(2)—N(1) | 1,359(3) | F(3)TaF(4)×2 | 78,2(1) | Ta—F(7) | 2,001(9) | F(2)TaF(3) | 83,0(1) |
| N(2)—C(2) | 1,290(3) | F(4)TaF(4A) | 74,7(2) | C(1)—N(1) | 1,260(17) | F(2)TaF(4) | 98,7(4) |
| C(2)—N(3) | 1,347(2) | N(1)C(1)N(3) | 106,7(2) | C(1)—N(3) | 1,372(7) | F(2)TaF(5) | 88,7(3) |
| N(3)—N(4) | 1,395(2) | C(1)N(1)N(2) | 110,9(2) | N(1)—N(2) | 1,374(8) | F(2)TaF(6) | 86,1(4) |
| C(3)—N(5) | 1,295(3) | N(1)N(2)C(2) | 105,0(2) | C(2)—N(2) | 1,270(8) | F(2)TaF(7) | 95,2(5) |
| C(3)—N(7) | 1,356(2) | N(2)C(2)N(3) | 110,3(2) | C(2)—N(3) | 1,357(9) | F(3)TaF(4) | 67,9(4) |
| N(6)—N(5) | 1,344(3) | C(2)N(3)C(1) | 107,1(1) | N(3)—N(4) | 1,416(7) | F(4)TaF(5) | 73,4(3) |
| N(6)—C(4) | 1,261(3) | C(2)N(3)N(4) | 125,0(2) | O—H(6) | 0,90(1) | F(5)TaF(6) | 71,6(1) |
| C(4)—N(7) | 1,347(3) | C(1)N(3)N(4) | 127,9(2) | O—H(7) | 0,89(1) | F(6)TaF(7) | 71,1(4) |
| N(7)—N(8) | 1,423(3) | N(5)C(3)N(7) | 102,3(2) | | | F(7)TaF(3) | 79,3(5) |
| | | C(3)N(5)N(6) | 111,0(2) | | | N(1)C(1)N(3) | 106,0(1) |
| | | N(5)N(6)C(4) | 109,7(2) | | | C(1)N(1)N(2) | 113,0(6) |
| | | N(6)C(4)N(7) | 105,0(2) | | | N(1)N(2)C(2) | 103,8(6) |
| | | C(4)N(7)C(3) | 111,5(2) | | | N(2)C(2)N(3) | 111,8(6) |
| | | C(4)N(7)N(8) | 125,9(2) | | | C(2)N(3)C(1) | 105,4(7) |
| | | C(3)N(7)N(8) | 120,9(2) | | | C(2)N(3)N(4) | 131,7(5) |
| | | | | | | C(1)N(3)N(4) | 122,8(8) |

Длины связей Ta—F в основаниях тригональной призмы координационного полиэдра TaF₇ структуры I лежат в интервале 1,859(2)—1,999(1) Å. Шапочный атом F(1) удален от атома Ta на несколько большее расстояние — 2,024(2) Å, что обусловлено участием этого атома в образовании сравнительно сильной водородной связи (N(5)—H(7)···F(1) 2,797(2) Å, см. табл. 3). Сходные по величине расстояния Ta—F содержатся в исследованных кристаллических структурах (trenH₄)(TaF₇)·H₂O (1,894(7)—2,019(7) Å), (trenH₃)(TaF₇)·F (1,937(2)—1,966(6) Å) и K₂TaF₇ (1,919(3)—1,976(2) Å).

В структуре I катионы (C₂H₅N₄)⁺ протонированы по атому азота в положении 1 (рис. 2). Один из двух катионов (C₂H₅N₄)⁺ статистически разупорядочен с фактором заселенности 0,5.

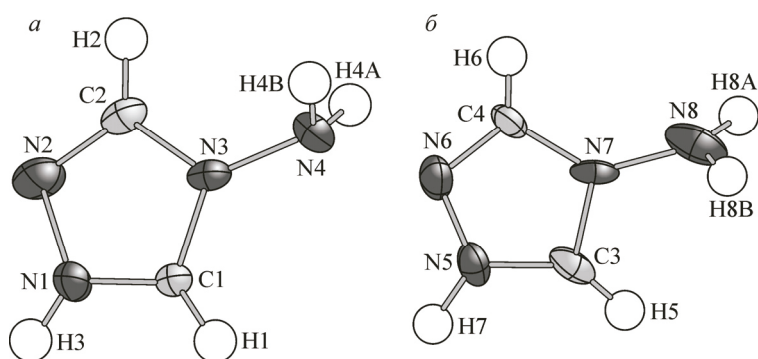


Рис. 2. Строение монопротонированных катионов (C₂H₅N₄)⁺: транс-конформер (а), цис-конформер (б) в структуре I

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

| Связь D—H···A | Расстояние, Å | | | Угол DHA, град. |
|--------------------------------|---------------|-------|----------|-----------------|
| | D···H | H···A | D···A | |
| I | | | | |
| N(5)—H(7)···F(1) ^a | 0,99 | 1,83 | 2,797(2) | 163 |
| N(8)—H(8A)···N(6) ^b | 0,86 | 2,57 | 3,306(4) | 144 |
| N(8)—H(8B)···F(3) ^c | 0,95 | 2,38 | 3,090(3) | 131 |
| N(4)—H(4A)···N(5) ^d | 0,89 | 2,49 | 3,347(2) | 162 |
| N(4)—H(4B)···N(5) ^d | 0,89 | 2,49 | 3,347(2) | 162 |
| II | | | | |
| N(1)—H(3)···F(4) ^d | 0,86 | 1,78 | 2,630(5) | 169 |
| N(4)—H(5A)···F(4) ^e | 0,90 | 2,52 | 3,226(6) | 136 |
| N(4)—H(5B)···F(6) ^f | 0,90 | 2,23 | 3,113(6) | 167 |
| O(1)—H(7)···F(5) ^h | 0,89 | 2,25 | 2,987(4) | 140 |
| O(1)—H(7)···F(6) ^h | 0,89 | 2,26 | 3,046(5) | 146 |

* Коды симметрии: ^a $x, y, z+1$; ^b $-x+2, -y+1, z-1/2$; ^c $-x+3/2, y+1/2, z+1$; ^d $x, y-1, z$; ^e $-x+1, -y+1, z-1/2$; ^f $x, y, z-1$; ^g $3/2-x, 1/2+y, -1/2+z$; ^h $3/2-x, 1/2y, -1/2+z$.

В зависимости от пространственной ориентацией атомов водорода NH₂-групп по отношению к позиции протонированного атома N триазольного кольца катионы (C₂H₅N₄)⁺ образуют два типа конформеров, обозначенные *цис* и *транс* [18]. В *цис*-конформере атомы водорода группы NH₂ ориентированы в направлении протонированного атома азота N, а в *транс*-конформере — в противоположном направлении. В структуре I упорядоченный катион (см. рис. 2, а) представляет собой *транс*-конформер, а разупорядоченный катион (см. рис. 2, б) — *цис*-конформер.

Средние значения длин связей C=N, C—N, N—N и N—NH₂ в триазольном кольце обоих катионов (C₂H₅N₄)⁺ структуры I, за исключением одной связи C=N в разупорядоченном катионе (1,261(3) против 1,295(3) Å), весьма близкие (см. табл. 2) и равны соответственно 1,292(3) (1,306(4)) (катион (а), см. рис. 2), 1,346(3) (1,348(4)), 1,352(3) (1,370(4)) и 1,409(3) (1,409(4)) Å. В скобках приведены средние значения длин соответствующих связей [19] в структурах 13 соединений с монопротонированным катионом (C₂H₅N₄)⁺, приведенных в базе CSD [20].

Кристаллическая структура II, как и структура I, островного типа. Она составлена из комплексных анионов [TaF₇]²⁻, дипротонированных катионов (C₂H₆N₄)²⁺ и молекул кристаллизационной H₂O. В отличие от структуры I, в которой координационный полиэдр атома Ta представляет собой моношапочную тригональную призму, полиэдр TaF₇ в структуре II имеет искаженную пентагонально-бипирамидальную геометрию (рис. 3). Длины связей Ta—F в пентагональной бипирамиде TaF₇ лежат в интервале 1,895(3)—2,001(9) Å, что находится в согласии с литературными данными. В структуре (trenH₄)(TaF₇)₂ [14] (полиэдр атома Ta(2)) длины связей Ta—F изменяются от 1,89(2) до 2,01(1) Å, а в пентагонально-бипирамидальном полиэдре TaF₇ в структурах (enH₂)TaF₇ [12] и (C₄H₁₀N₂H₂)TaF₇ [13] они лежат в интервале 1,900(1)—2,005(2) и 1,906(1)—1,996(2) Å соответственно.

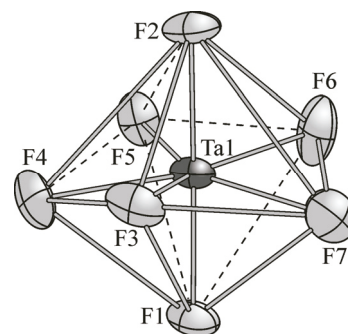


Рис. 3. Строение пентагонально-бипирамидального комплексного аниона [TaF₇]²⁻ в структуре II

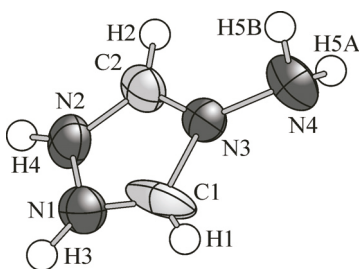


Рис. 4. Строение дипротонированного катиона $(C_2H_6N_4)^{2+}$ в структуре II

Апикальные атомы F в полиэдре TaF_7 структуры II отстоят от атома Ta на более короткое расстояние (1,890(3), 1,895(3) Å), чем экваториальные атомы (1,914(7)—2,001(9) Å, см. табл. 2). Указанные длины связей находятся в согласии с таковыми в исследованных структурах гептафторидотанталатов [12—14].

В двухвалентном катионе $(C_2H_6N_4)^{2+}$ структуры II протонированы оба аминных атома азота, на которых сосредоточены положительные заряды (рис. 4). Протонирование свободного аминного атома азота в катионе $(C_2H_5N_4)^+$ с образованием дипротонированного катиона $(C_2H_6N_4)^{2+}$ приводит к существенному изменению длин связей в гетероцикле. Длины двойных связей C=N в $(C_2H_6N_4)^{2+}$ по сравнению с соответствующими длинами связей в монопротонированном катионе уменьшаются на 0,02—0,03 Å, а длины связей C—N, N—N и N—NH₂ увеличиваются на 0,01—0,04 Å (см. табл. 2).

В структурах I и II катионы вовлечены в образование водородных связей с атомами F комплексного аниона $[TaF_7]^{2-}$ (см. табл. 3). Наиболее прочные водородные связи образуют группа N(5)—H(7) разупорядоченного катиона $(C_2H_5N_4)^+$ структуры I (N(5)—H(7)···F(1) 2,797(2) Å) и группа N(1)—H(3) катиона $(C_2H_6N_4)^{2+}$ структуры II (N(1)—H(3)···F(4) 2,630(5) Å). Водородные связи, образованные группами NH₂ в обеих структурах, весьма слабые и более 3,0 Å. Слабые водородные связи O(1)—H(7)···F образуют также кристаллизационная молекула H₂O (см. табл. 3). Водородными связями и ионными взаимодействиями катионы и комплексные анионы в структурах I и II объединяются в трехмерное образование.

Исследованы кристаллические структуры впервые синтезированных комплексных фторидов тантала(V) $(C_2H_5N_4)_2TaF_7$ и $(C_2H_6N_4)TaF_7 \cdot H_2O$ с моно- и дипротонированным катионом гетероциклического основания 4-амино-1,2,4-триазолия. Образование дипротонированного катиона 4-амино-1,2,4-триазолия $(C_2H_6N_4)^{2+}$ установлено впервые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Agulyansky A.* The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. — Amsterdam: Elsevier, 2004.
2. *Hoard J.L., Martin W.J., Smith M.E., Whitney J.F.* // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — **76**, N 14. — P. 3820 — 3823.
3. *Smrčok L., Černý R., Boča M., Macková I., Kubiková B.* // Acta Crystallogr. — 2010. — **C66**, N 2. — P. i16 — i18.
4. *Hoard J.L.* // J. Am. Chem. Soc. — 1939. — **61**, N 5. — P. 1252 — 1259.
5. *English R.B., Heyns A.M., Reynhardt E.C.* // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1983. — **16**, N 5. — P. 829 — 840.
6. *Torardi C.C., Brixner L.H., Blasse G.* // J. Solid State Chem. — 1987. — **67**, N 1. — P. 21 — 25.
7. *Agulyansky A.* // J. Fluor. Chem. — 2003. — **123**, N 2. — P. 155 — 161.
8. *Eberts R.E., Pink F.X.* // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1968. — **30**, N 2. — P. 457 — 462.
9. *Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И.* // Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. — М.: Наука, 1972.
10. *Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidailova T.A., Sergienko V.I.* // J. Less-Common. Metals. — 1972. — **27**, N 1 — P. 35 — 43.
11. *Bunič T., Tramšek M., Goreshnik E., Žemva B.* // Solid State Sci. — 2007. — **9**, N 1. — P. 88 — 94.
12. *Lu H., Gautier R., Donakowski M.D., Fuoco L., Liu Z., Poeppelmeier K.R.* // Cryst. Growth. Des. — 2014. — **14**, N 2. — P. 844 — 850.
13. *Feng Y., Meng Z., Huang Q., Qiu D., Shi H.* // Inorg. Chem. Commun. — 2010. — **13**. — P. 1118 — 1121.
14. *Saada M.A., Hémon-Ribaud A., Smiri L.S., Leblanc M., Maisonneuve V.* // J. Fluor. Chem. — 2005. — **126**, N 8. — P. 1246 — 1251.
15. *Goreshnik E., Leblanc M., Maisonneuve V.* // J. Solid State Chem. — 2004. — **177**, N 11. — P. 4023 — 4030.
16. *Bruker.* APEX II. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 — 122.
18. *Daszkiewicz M., Marchewka M.K.* // J. Mol. Struct. — 2012. — **1017**. — C. 90 — 97.
19. *Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Пушилин М.А., Логвинова В.Б.* // Журн. структур. химии. — 2015. — **56**, № 8. — С. 1648 — 1656.
20. *Allen F.H.* // Acta Crystallogr. — 2002. — **B58**, N 3. — P. 380 — 388.