

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ SiC_n И SiC_nSi_m В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. М.О. Карасев^{a,*}, В.А. Фомина^a, И.Н. Карасева^b, Д.В. Пушкин^a

^aСамарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

^bСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023

После доработки 05.07.2023

Принята к публикации 07.07.2023

С помощью метода пересекающихся сфер и полиэдров Вороного – Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ 1124 соединений кремния с общей формулой $\text{C}_a\text{H}_b\text{Si}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты), структура которых содержала координационные полиэдры SiC_n и SiC_nSi_m . Установлено, что в структуре обсуждаемых соединений атомы кремния проявляют координационные числа 1–4 и 10. Рассмотрено влияние координационного числа, степени окисления и химической природы атомов окружения (С и Si) на основные характеристики полиэдров Вороного – Дирихле (ПВД) атомов кремния. Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам Si–С и Si–Si, от соответствующих межъядерных расстояний. Установлено наличие стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов Si(II), входящих в состав комплексов Si(II) C_n ($n = 2$ или 10), проявляющегося, в частности, в смещении ядер атомов Si(II) из центров тяжести их ПВД (0.35–0.39 Å) и асимметрии координационной сферы.

Ключевые слова: полиэдры Вороного – Дирихле, кристаллохимический анализ, кремнийорганические соединения.

DOI: 10.31857/S0044453724020105, EDN: RDBTKN

ВВЕДЕНИЕ

Соединения, содержащие в своем составе ковалентные связи Si–С, имеют огромную значимость в современной органической химии. Так, они применяются для синтеза замещенных по бензольному ядру тетрагидронафталинов – соединений, включающих в свой состав фрагмент 3,4-дигидро-1,2-оксасилина [1], для проведения реакций С–С-сочетания, протекающих с высоким выходом [2, 3], а также для регио- и стереоселективного превращения алкильных эфиров в виниловые [4]. Авторы [5] предложили использовать кремнийорганические соединения в качестве хемосенсоров для распознавания фторид-ионов. В работе [6]

описывается применение кремнийорганических соединений в медицине. В частности, как указывается в [6], аминокислоты, содержащие в своем составе сильильные группы, обладают повышенной липофильностью, что увеличивает их устойчивость к протеолитической деградации, а включение силилированных аминокислот в состав белка не нарушает структуру последнего.

К настоящему времени структурно охарактеризовано более 1000 различных кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты) [7], однако кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП) SiC_n и SiC_nSi_m , не

проводился. Поэтому данная работа предпринята с целью установления основных закономерностей стереохимии кремния в кристаллах, структура которых включает КП SiC_n и SiC_nSi_m , и продолжает цикл работ, посвященных изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [8–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ проведен с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [11], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного – Дирихле (ПВД) [12] всех атомов и осуществлен статистический анализ полученных данных. Во внимание принимались лишь структуры кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты), для которых фактор недостоверности лежит в диапазоне $0 < R \leq 0.1$. Определены координаты всех атомов, включая атомы водорода, в структурах отсутствует статистическое размещение атомов кремния, углерода и водорода, а также, в соответствии с классическими представлениями, в структурах присутствуют КП состава SiC_n и SiC_nSi_m . С учетом указанных критериев объектами анализа явились 777 структур, содержащих 1777 комплексов SiC_n , а также 347 структур, в состав которых входили 1762 комплекса SiC_nSi_m и 223 комплекса SiSi_m . Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: *maxkarsev@inbox.ru*. Отметим, что результаты кристаллохимического анализа структур, содержащих помимо атомов С, Н и Si какие-либо другие, будут представлены в отдельной работе.

Для определения координационного числа атомов углерода и кремния был использован метод пересекающихся сфер [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности строения КП SiC_n

Согласно методу пересекающихся сфер [13], по отношению к атомам углерода атомы Si(II) в структурах кристаллов кремнийорганических соединений проявляют КЧ 2 и 10, в то время как атомы Si(IV) – 3 и 4 (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что КЧ 4 для атомов кремния является наиболее характерным – на его долю приходится 99.7% (1769 комплексов) от изученной выборки SiC_n . Комплексы Si(IV) C_4 включают атомы кремния со степенью окисления 4+ и имеют тетраэдрическую координацию за счет sp^3 -гибридизации атомных орбиталей кремния. Угол С–Si–С лежит в диапазоне 43.2–134.7° и в среднем составляет 108(9)°. Столь значительная вариация в значениях угла С–Si–С обусловлена включением sp^3 -гибридных атомов Si в циклические и спироциклические соединения. Например, минимальному значению угла С–Si–С, равному всего 43.2°, отвечает структура {QAYSEO} [14], в которой атомы кремния входят в состав ненасыщенной трехчленной циклической системы. Здесь и далее в фигурных скобках указан буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы в базе данных [7], название соединения и его брутто-формула приведены в s-Table.1 в приложении. Максимальное значение угла С–Si–С, равное 134.7°, наблюдается для атома Si(1) в структуре {MOXDIM} [15], в которой атом Si(1) является частью конденсированной трехчленной спироциклической системы. Дополнительный анализ показал, что, несмотря на столь значительный разброс значений валентных углов С–Si–С, «упрощенные» ПВД атомов кремния, образующих КП SiC_4 , число граней в которых совпадает с КЧ, отвечают тетраэдру, описываясь комбинаторно-топологическим индексом 3^4 (строчное число указывает число вершин у грани, а надстрочное – общее число граней). На рис. 1а представлена частота реализации валентных углов в комплексах SiC_4 , из которого видно, что подавляющее большинство величин валентных углов С–Si–С лежит в диапазоне 105–115°, с максимумом в 109°. При этом отклонение валентных углов в большую или меньшую сторону от указанного диапазона является крайне нехарактерным и, как правило, представлено единичными случаями. Отметим, что значения валентных углов С–Si–С в области 90–95° отвечают структурам, в которых атом кремния является частью четырех- и пятичленных гетероциклических систем. Тетракоординированные атомы Si(IV), занимают положения с позиционной симметрией S_4 (13 атомов), C_s (19 атомов), C_3 (20 атомов), C_2 (21 атомов) и C_1 (1696 атомов).

Таблица 1. Характеристики ПВД атомов кремния в окружении атомов углерода

CO	КЧ	КП	Состав КП	Число атомов	N_f	N_{nb}	$V_{ПВД}, \text{Å}^3$	$R_{ср}, \text{Å}$	G_3	$D_f, \text{Å}$
II	2+0	Угол	SiC ₂	2	28(1)	13	17.5(3)	1.612(10)	0.0895(1)	0.37(3)
	10+0	Пентагональная антипризма	SiC ₁₀	2	21(1)	1.1	16.2(1.1)	1.570(34)	0.0809(36)	0.14(19)
	Все	–	–	4	24(4)	–	16.9(1.0)	1.591(32)	0.0892(21)	0.25(18)
IV	3+0	Плоский трехгольник	SiC ₃	4	13(1)	3.3	10.7(4)	1.368(17)	0.0936(10)	0.04(1)
	4+0	Тетраэдр	SiC ₄	1769	17(4)	3.3	9.2(5)	1.301(21)	0.0885(19)	0.05(3)
	Все	–	–	1773	17(4)	–	9.2(5)	1.301(21)	0.0885(19)	0.05(3)
0	0+2	Угол	SiSi ₂	3	21(2)	9.5	19.1(6)	1.659(18)	0.0855(9)	0.07(2)
	0+3	Плоский трехгольник	SiSi ₃	27	20(2)	5.7	18.9(1.2)	1.651(35)	0.0857(22)	0.08(4)
	0+4	Тетраэдр	SiSi ₄	193	29(7)	6.3	18.1(7)	1.629(22)	0.0862(12)	0.08(5)
I	Все	–	–	223	28(8)	–	18.2(8)	1.632(25)	0.0862(14)	0.08(5)
	1+1	Угол	SiCSi	1	16	7.5	14.5	1.522	0.0866	0.12
	1+2	Плоский трехгольник	SiCSi ₂	11	19(2)	5.3	15.9(7)	1.561(22)	0.0874(26)	0.18(4)
II	1+3	Тетраэдр	SiCSi ₃	194	25(4)	5.3	15.4(6)	1.545(19)	0.0880(13)	0.16(6)
	Все	–	–	206	25(4)	–	15.5(6)	1.545(20)	0.0880(14)	0.16(6)
	2+1	Плоский трехгольник	SiC ₂ Si	11	17(3)	4.7	13.2(1.1)	1.464(42)	0.0886(20)	0.14(2)
III	2+2	Тетраэдр	SiC ₂ Si ₂	572	21(3)	4.3	13.2(5)	1.466(19)	0.0902(20)	0.21(5)
	Все	–	–	583	21(3)	–	13.2(5)	1.466(19)	0.0901(20)	0.21(5)
	3+1	Тетраэдр	SiC ₃ Si	973	19(4)	3.8	10.9(4)	1.377(16)	0.0894(14)	0.19(3)

Обозначения: КП – координационный полиэдр; КЧ – координационное число; N_f – среднее число граней ПВД; N_{nb} – среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну химическую связь; $V_{ПВД}$ – объем ПВД; $R_{ср}$ – радиус сферы, объем которой равен объему ПВД; G_3 – безразмерная величина второго момента инерции ПВД; D_f – смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД.

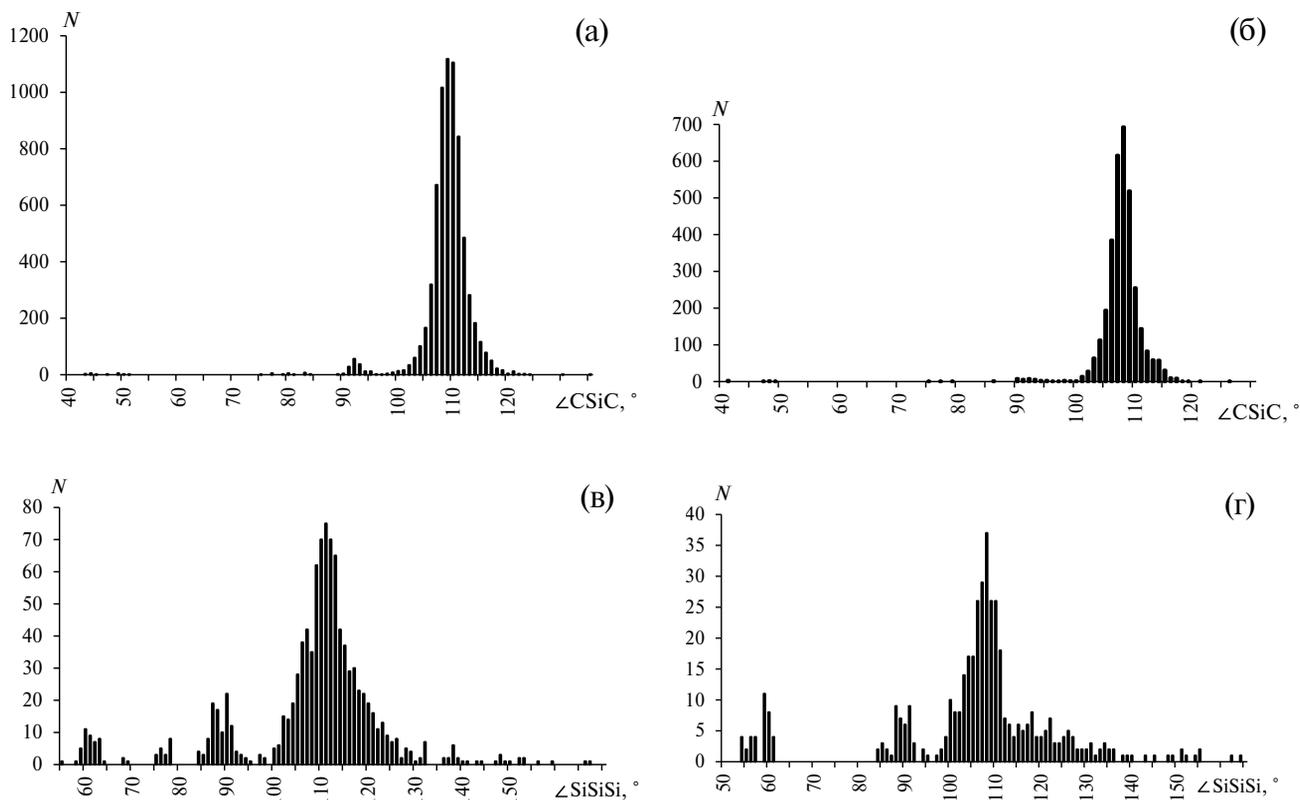


Рис. 1. Распределение валентных углов в случае КП состава SiC_4 (а), $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 2, 3$) (б, в) и SiSi_4 (г) в зависимости от величины $\angle \text{XSiX}$ ($X = \text{C}, \text{Si}$). Гистограммы построены с шагом 1° .

Атомы кремния со степенью окисления +4 способны проявлять и трехкоординированное состояние, образуя КП Si(IV)C_3 , которые встречаются для атомов Si(1) и Si(8) в структуре {GILPAT} [16], атома Si(1) в структуре {NEYNUA} [17], а также для атома Si(1) в структуре {QIZTIC} [18]. Эти три родственные структуры содержат трехкоординированные эндоциклические атомы кремния, входящие в состав ароматических систем, благодаря чему каждый атом кремния в комплексах SiC_3 образует с атомами углерода две связи $\text{Si}-\text{C}$ и одну связь $\text{Si}=\text{C}$. Все четыре комплекса Si(IV)C_3 располагаются в общих позициях в структурах кристаллов, и для них характерен выход атома кремния из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на небольшую величину $\delta = 0.005-0.047 \text{ \AA}$. Угол $\text{C}-\text{Si}-\text{C}$ для трехкоординированных атомов кремния лежит в диапазоне $107.7-130.1^\circ$ и в среднем составляет $121(9)^\circ$.

Образование двух ковалентных связей атомом кремния с атомами углерода наблюдается для атома Si(1) в структуре {ВОНРАР} [19],

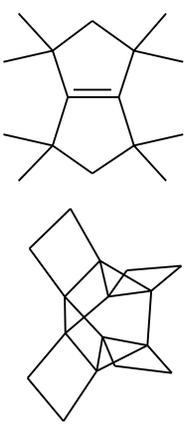
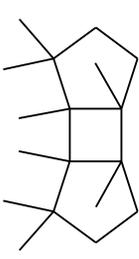
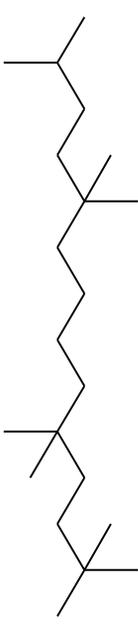
а также для атома Si(1) в структуре {YEZREC} [20], которые представляют из себя радикалы, в результате чего атомы Si(1) в этих структурах имеют степень окисления $2+$. Углы $\text{C}-\text{Si}-\text{C}$ равны 92.6 и 93.9° соответственно для структур {YEZREC} и {ВОНРАР}. Комплексы Si(II)C_2 занимают в структурах кристаллов позиции с симметрией C_1 .

Декакоординированные атомы кремния встречаются в одной единственной структуре {DOGBOQ} [21], в которой атомы Si(1) и Si(2) связывают по два η^5 -лиганда, образуя комплексы SiC_{10} . Пентаметилциклопентадиенильные группы располагаются в заторможенной конформации по отношению друг к другу. При этом атомы Si(1) размещаются в centrosymmetric позициях C_i в структуре кристалла, в результате чего ароматические анионы C_5Me_5^- располагаются параллельно друг другу. В то же время комплексы Si(2)C_{10} занимают общие позиции в структуре кристалла и плоскости координированных пентаметилциклопентадиенид-анионов образуют между собой угол

Таблица 2. Схематичное строение структурных группировок из атомов кремния в структурах кремнийорганических соединений

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
2	28.9		
3	9.7		
4	16.4		
5	6.0		
6	11.6		
7	5.0		
8	6.3		
9	3.5		

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
10	4.4		
11	1.3		
12	0.3		
13	0.9		
14	4.1		
15	0.3		

Число атомов Si	Частота реализации, %	Ациклические производные	Циклические и полициклические производные
16	0.6		
18	0.3		
22	0.3		
∞	0.3		

в 25.4° . Атомам кремния в структуре {DOG-BOQ} [21] соответствует степень окисления +2.

Особенности строения КП SiC_nSi_m

В кристаллических структурах кремнийорганических соединений атомы кремния, помимо связей Si—C, способны образовывать ковалентные связи Si—Si, образуя при этом КП состава SiC_nSi_m , поэтому условимся далее записывать КЧ атомов кремния, входящих в состав подобных соединений, в виде суммы $(n + m)$: например, КЧ атома кремния, входящего в состав комплекса SiC_2Si_2 , равно $2+2$.

Тетракоординированное состояние атомов кремния оказывается наиболее характерным и в случае комплексов SiC_nSi_m , составляя примерно 97.3% (1932 комплекса) от изученной выборки кластерных соединений кремния (табл. 1). В таких соединениях атомы Si образуют КП в виде тетраэдров, состав которых можно описать общей формулой $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$, где $n = 3$ (973 комплекса), 2 (572 комплекса), 1 (194 комплекса) и 0 (193 комплекса). Значения валентных углов C—Si—C в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2) лежат в диапазоне $41.3\text{--}126.1^\circ$ и в среднем составляют $108(6)^\circ$. На рис. 16 представлена гистограмма, показывающая распределение валентных углов C—Si—C в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2) по величинам, из которой видно, что подавляющее большинство валентных углов C—Si—C располагается в достаточно узком диапазоне значений от 105 до 115° . Максимум обсуждаемого диапазона приходится на 109° . Валентные углы C—Si—C, значения которых принимают менее 100 или более 115° , встречаются крайне редко и чаще всего представлены единичными примерами, в которых тетракоординированные атомы кремния формируют напряженные гетероциклические системы. Так, минимальному значению угла C—Si—C, равному 41.3° , соответствует структура {QAPDOA} [22], в которой атом Si(1) образует трехчленный ненасыщенный силреновый цикл. Величины валентных углов Si—Si—Si укладываются в диапазон $55.4\text{--}167.4^\circ$, в среднем составляя $108(15)^\circ$. При этом валентные углы Si—Si—Si довольно часто принимают значения, далекие от тетраэдрического, как это следует из рис. 1в. Например, максимально большое значение угла Si—Si—Si в 167.4° наблюдается в структуре {GUXNAQ} [23], где sp^2 -гибридный атом Si(7) входит

в состав трехчленного фрагмента [4.1.0]гептасил-1(6)-ена и является частью спироциклической системы. Отметим, что, несмотря на столь значительный разброс значений валентных углов C—Si—C и Si—Si—Si, «упрощенные» ПВД атомов кремния, образующих КП в комплексах $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$ ($n = 3$ или 2), число граней в которых совпадает с КЧ, отвечают тетраэдру и описываются комбинаторно-топологическим индексом 3^4 . Дополнительный анализ показал, что столь значительная вариация величин валентных углов обусловлена особенностями строения органических производных полисиланов, «кремниевый каркас» которых часто образует напряженные моноциклы (трех-, четырех- и пятичленные), а также конденсированные би-, три- и тетрациклические системы. В табл. 2 систематизированы все данные о строении структурных группировок, построенных на основе атомов кремния в структурах кремнийорганических соединений. Согласно данным табл. 2, в изученной выборке присутствуют кремнийсодержащие группировки, в которых число атомов Si изменяется от 2 до 22, за исключением 17, 19, 20 и 21, а также присутствуют полимерные цепочки, отвечающие поли(диметилсилану) $[\text{SiMe}_2]_\infty$ {BAFGAT}. Чаще всего встречаются двух- и четырехъядерные Si-содержащие группировки (28.9 и 16.4% соответственно). При этом помимо ациклических структур реализуются моно- и полициклические, с разнообразным способом сочленения Si-циклов, что в итоге и обуславливает вариацию величин валентных углов Si—Si—Si.

Тетракоординированные атомы кремния, входящие в состав комплексов $\text{SiC}_n\text{Si}_{4-n}$, занимают в структурах кристаллов позиции с симметрией C_s (6 комплексов), C_3 (8 комплексов), C_2 (14 комплексов) и C_1 (1710 комплексов).

Трехкоординированные комплексы состава $\text{SiC}_n\text{Si}_{3-n}$ ($n = 1$ или 2) малочисленны. На их долю приходится всего 1.2% от выборки (22 комплекса — по 11 комплексов состава SiC-Si_2 и SiC_2Si). Атомы кремния, входящие в состав таких группировок, образуют КП в виде плоских треугольников, для которых величины валентных углов C—Si—C и Si—Si—Si лежат в диапазоне значений $100.5\text{--}123.9^\circ$ и $108.0\text{--}132.4^\circ$ соответственно, составляя в среднем $112(6)$ и $122(8)^\circ$. Из 22 КП $\text{SiC}_n\text{Si}_{3-n}$ только один комплекс, состава SiCSi_2 , занимает позицию с нетривиальной симметрией. Так, атом Si(1)

в структуре {ФОНТАЗ} [24] образует КП SiC-Si_2 и располагается на поворотной оси второго порядка. Следует отметить, что в обсуждаемой выше структуре {ФОНТАЗ} [24] атомы $\text{Si}(1)$ не выходят из плоскости, образованной одним координированным атомом углерода и двумя координированными атомами кремния. В то же время атомы Si в оставшихся 21 комплексе $\text{SiC}_n\text{Si}_{3-n}$ не располагаются в плоскости, образованной тремя координированными атомами, и выходят из нее на небольшую величину $\delta = 0.009-0.291 \text{ \AA}$.

Двухкоординированное состояние атомов кремния, образующих химическую связь Si-Si , наблюдается только для единственного комплекса SiCSi в структуре {DIRTIJ} [25]. Атомы кремния $\text{Si}(1)$ образуют по одной химической связи с атомом $\text{C}(1)$ и атомом $\text{Si}(1)$ и занимают общие позиции в структуре кристалла. Несмотря на то что между атомами кремния в структуре {DIRTIJ} [25] реализуется тройная связь $\text{Si}(1)=\text{Si}(1)$, валентный угол $\text{Si}(1)-\text{Si}(1)-\text{C}(1)$ составляет 132.1° , что связано со спецификой образования такой тройной связи. Согласно [26, 27] тройная связь $\text{Si}=\text{Si}$ реализуется за счет перекрывания двух sp^2 -гибридных орбиталей взаимодействующих атомов Si с образованием одной σ -связи, двух негибридных p -орбиталей атомов Si с образованием одной π -связи, а также посредством «бокового» перекрывания двух других sp^2 -гибридных орбиталей атомов Si , располагающихся перпендикулярно негибридным p -орбиталям, как это показано на рис. 2.

Особенности строения КП SiSi_m

Структуры исследованных кремнийорганических соединений содержат в своем составе помимо комплексов SiC_n и SiC_nSi_m еще и комплексы SiSi_m , в которых атомы кремния образуют химические связи исключительно с другими атомами кремния. Для таких комплексов величина m , характеризующая КЧ, может изменяться от 2 до 4.

Наиболее характерным КЧ атомов кремния в комплексах SiSi_m является 4. На долю тетракоординированных атомов кремния приходится 193 комплекса SiSi_4 из 223, что составляет 86.5% от изученной выборки. В SiSi_4 центральные атомы кремния образуют КП в виде тетраэдра, собственная симметрия которого понижена до C_3 (8 комплексов), C_2 (8 комплексов) и C_1 (177

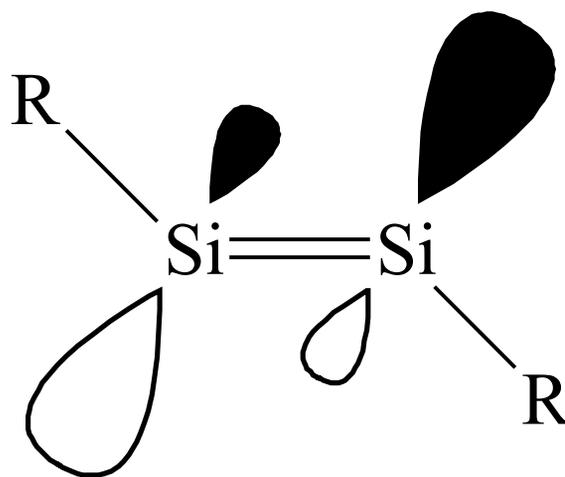


Рис. 2. Схематичное изображение бокового перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей атомов кремния при образовании тройной $\text{Si}=\text{Si}$ -связи.

комплексов). Величины валентных углов Si-Si-Si для тетракоординированных комплексов изменяются в диапазоне от 53.9 до 164.0° , что, как и в предыдущих примерах, обусловлено включением таких атомов в конденсированные, поли- и спироциклические системы (табл. 2). Гистограмма распределения валентных углов Si-Si-Si для комплексов SiSi_4 представлена на рис. 1г.

Образование комплексов SiSi_3 наблюдается в 27 случаях (12.1% от выборки SiSi_m). В таких группировках атомы кремния координируют три других атома кремния, два из которых связаны с центральным посредством одинарных Si-Si -связей, в то время как третий атом Si образует с центральным атомом двойную связь $\text{Si}=\text{Si}$. Чаще всего (25 атомов) центральные атомы Si не лежат в плоскости, образованной тремя химически связанными с ними атомами Si , а выходят из нее на величину $\delta = 0.007-0.384 \text{ \AA}$, при этом такие атомы Si характеризуются позиционной симметрией C_1 . Максимальное значение $\delta = 0.384 \text{ \AA}$ соответствует эндоциклическому атому $\text{Si}(2)$ в структуре {SUQRUS} [28]. Обсуждаемый атом $\text{Si}(2)$, являясь частью пятичленной гетероциклической системы, образует кратную эндоциклическую связь $\text{Si}=\text{Si}$, а также экзоциклическую связь Si-Si с объемным ди-*t*-бутил(метил)силильным фрагментом, что и является причиной неравномерного окружения атома $\text{Si}(2)$ и, как следствие, его выхода из плоскости, образованной тремя координированными атомами Si . Нулевое значение

Таблица 3. Характеристики валентных взаимодействий Si–C и Si–Si в структурах кристаллов

СО	КЧ	Число атомов	Связи Si–C				Связи Si–Si			
			Число связей	$d(\text{Si}\cdots\text{C}), \text{Å}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{C}), \%$	Число связей	$d(\text{Si}\cdots\text{Si}), \text{Å}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{Si}), \%$
				Диапазон	Среднее			Диапазон	Среднее	
II	2+0	2	4	1.90-1.91	1.90(1)	21.3-21.9	–	–	–	
	10+0	2	20	2.32-2.54	2.43(6)	6.3-8.8	–	–	–	
IV	3+0	4	12	1.70-1.85	1.79(6)	20.5-25.3	–	–	–	
	4+0	1769	7076	1.66-2.08	1.87(3)	12.5-25.3	–	–	–	
0	0+2	3	–	–	–	–	6	2.06-2.37	2.21(17)	17.6-24.0
	0+3	27	–	–	–	–	81	2.13-2.48	2.31(10)	14.0-23.5
	0+4	193	–	–	–	–	772	2.31-2.51	2.37(3)	11.9-21.8
	1+1	1	1	1.90	–	21.2	1	2.09	–	21.6
I	1+2	11	11	1.74-1.91	1.87(6)	20.9-24.9	22	2.15-2.38	2.32(7)	16.2-22.7
	1+3	194	194	1.83-2.01	1.91(3)	14.5-25.3	582	2.27-2.55	2.37(3)	11.0-19.7
	2+1	11	22	1.87-1.92	1.89(2)	18.7-22.6	11	2.14-2.18	2.15(2)	17.0-21.1
II	2+2	572	1144	1.83-1.99	1.89(2)	13.8-24.9	1144	2.29-2.59	2.36(3)	12.4-21.7
	3+1	973	2919	1.58-2.16	1.88(3)	12.8-25.7	973	2.15-2.59	2.37(3)	13.4-19.5

Таблица 4. Характеристики невалентных взаимодействий Si–C и Si–Si в структурах кристаллов

С.О.	КЧ	Число атомов	Контакты Si–C				Контакты Si–Si			
			Число контактов	$d(\text{Si}\cdots\text{C}), \text{Å}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{C}), \%$	Число контактов	$d(\text{Si}\cdots\text{Si}), \text{Å}$		Диапазон $\Omega(\text{Si}\cdots\text{Si}), \%$
				Диапазон	Среднее			Диапазон	Среднее	
II	2+0	2	13	2.78-4.14	3.35(48)	<1.1	7	3.00-3.21	3.09(10)	<1.3
	10+0	2	–	–	–	–	–	–	–	–
IV	3+0	4	–	–	–	–	–	–	–	–
	4+0	1769	3055	2.31-4.69	2.94(27)	<4.4	716	2.55-4.97	3.20(20)	<2.3
	0+2	3	8	3.44-3.51	3.47(3)	<1.1	6	3.77-3.86	3.82(3)	<0.2
	0+3	27	35	3.34-4.26	3.49(15)	<0.4	18	3.23-4.26	3.64(26)	<2.4
0	0+4	193	1026	3.06-4.46	3.49(7)	<1.9	228	2.96-4.99	3.78(32)	<2.7
	1+1	1	2	2.93-3.28	3.11(24)	<0.1	2	3.05-3.06	3.05(1)	<1.0
I	1+2	11	23	2.84-3.49	3.39(13)	<0.4	1	3.28	–	<0.3
	1+3	194	808	2.64-3.84	3.36(24)	<3.1	197	2.90-4.48	3.63(32)	<2.7
	2+1	11	24	2.67-3.45	3.06(26)	<1.1	5	3.07-3.25	3.17(8)	<0.8
II	2+2	572	1392	2.57-4.44	3.34(28)	<3.1	982	2.66-4.99	3.86(31)	<2.6
	3+1	973	1741	2.32-4.34	3.08(32)	<2.9	452	2.94-4.19	3.66(28)	<2.0

величины δ наблюдается в случае атомов Si(1) и Si(2), лежащих на поворотных осях второго порядка, в структуре {ENEYIF} [29]. Валентные углы Si–Si–Si в комплексах SiSi₃ лежат в диапазоне 62.1–167.4°.

Образование атомами кремния КП состава SiSi₂ наблюдается всего в двух структурах – {BIDLWU} [30] и {XATSUI} [31]. Атомы Si(1) в {BIDLWU} [30] и атомы Si(1) и Si(2) в {XATSUI} [31] образуют кратные связи Si=Si. Как и в случае комплексов SiCSi, описанных выше, фрагменты Si–Si=Si не являются линейными. Валентные углы Si–Si=Si лежат в диапазоне 137.4–138.8°. Двухкоординированные атомы Si, входящие в состав SiSi₂, располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Характеристики ПВД атомов кремния

В структуре 1124 исследованных соединений ПВД атомов кремния, входящих в состав КП SiC_n, SiC_nSi_m и SiSi_m, в сумме образуют 72900 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям Si–C и Si–Si отвечают 11403 и 3592 грани соответственно. Роль атомов Z, с которыми атомы Si образуют невалентные контакты Si··Z, играют атомы H (47164 грани), C (8127 граней) и Si (2614 граней). В табл. 3 и 4 приведена краткая характеристика всех валентных Si–X и невалентных взаимодействий Si··X (X = C или Si) в структурах рассматриваемых соединений. Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов (Ω), выраженных в процентах от полного телесного угла 4π стерadians, под которыми грани ПВД «видны» из ядер атомов кремния, от соответствующих межъядерных расстояний Si–X и Si··X (X = C или Si) (рис. 3). Химические связи Si–X лежат в диапазоне 1.58–2.54 Å для X = C и 2.06–2.68 Å для X = Si (табл. 3). Дополнительный анализ показал, что средняя длина углерод-углеродной связи фрагмента Si–C–C закономерно изменяется в зависимости от гибридизации атома C. Так, в ряду Si–C–C, Si–C=C и Si–C≡C средние величины $d(C–C)$ принимают значения 1.53(3), 1.40(5) и 1.20(1) Å соответственно. Указанные значения $d(C–C)$ в пределах погрешности совпадают с длинами связей C–C, установленными для случая реализации комплексов состава AlC_n [10]. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае изменения межатомного

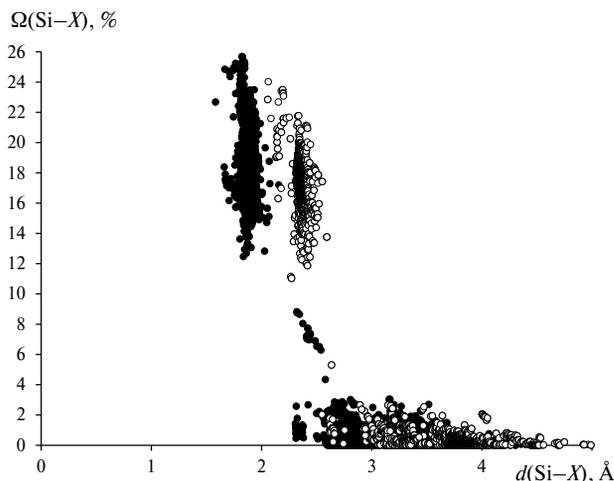


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4π стерadians) граней ПВД атомов кремния в комплексах SiC_n и SiC_nSi_m от межатомных расстояний Si–X, где X = C (черные кружки) или Si (белые кружки), соответствующих этим граням.

расстояния Si–Si, Si=Si и Si≡Si, принимающего значения 2.37(3), 2.18(4) и 2.059(3) Å соответственно. В то же время длина одинарной связи $d(Si–X)$ в ряду Si–X–X, Si–X=X и Si–X≡X, где X – атом C или Si, в пределах погрешности не зависит от гибридного состояния атома X и составляет 1.88(3) Å (для X = C) и 2.37(3) Å (для X = Si).

Независимо от КЧ и степени окисления атомов кремния, а также формы и симметрии их ПВД, валентные и невалентные взаимодействия между атомами Si и X (X = C или Si) описываются едиными линейными зависимостями значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 3):

$$| (Si - C) = 40.35(8) - 12.37(3)d(Si - C), \quad (1)$$

$$| (Si - Si) = 45.44(19) - 12.16(6)d(Si - Si) \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции $\rho = -0.929$ (для 21145 граней Si–C) и -0.919 (для 7014 граней Si–Si). В соответствии с [32], существование подобных линейных корреляций можно рассматривать в качестве критерия, указывающего на существование ближнего порядка, обусловленного химическими взаимодействиями между атомами, на основании чего следует полагать, что взаимодействия Si–X (X = C или Si) в структурах охарактеризованных кристаллов подчиняются общей закономерности, не зависящей от валентного состояния атомов Si.

Как видно из представленных в табл. 3 данных для обсуждаемых соединений, длина связи Si–X ($X = \text{C}$ или Si) изменяется более чем на 0.9 Å, однако такая вариация межатомного расстояния Si–X ($X = \text{C}$ или Si) практически не сказывается на величине объема ПВД атомов Si, который в пределах $3\sigma(V_{\text{ПВД}})$ является постоянной величиной, практически не зависящей от значения КЧ. Напротив, изменение степени окисления центрального атома кремния неминуемо сказывается на величине $V_{\text{ПВД}}$. Так, согласно данным табл. 1, уменьшение степени окисления атома Si сопровождается закономерным ростом величины $V_{\text{ПВД}}$ атомов кремния, средние значения которых составляют 9.2(5), 10.7(4) и 16.9(1.0) Å³ для атомов Si(IV), Si(III) и Si(II), образующих КП SiC_{*n*}, соответственно. Аналогичная зависимость от величины степени окисления Si наблюдается и в случае объемов ПВД атомов кремния, входящих в состав КП SiC_{*n*}Si_{*m*}. Так, в ряду SiSi_{*m*}, SiCSi_{*m*}, SiC₂Si_{*m*} и SiC₃Si, в котором степень окисления центрального атома кремния увеличивается от 0 (для комплексов SiSi_{*m*}) до +3 (для комплексов SiC₃Si), величина $V_{\text{ПВД}}$ атомов Si уменьшается, принимая значения 18.2(8), 15.5(6), 13.2(5) и 10.9(4) Å³ соответственно. С учетом данных $V_{\text{ПВД}}$ для КП SiC₄ зависимость величины $V_{\text{ПВД}}$ от степени окисления атомов Si описывается линейным уравнением:

$$V_{\text{ПВД}}(\text{SiC}_n\text{Si}_m) = 17.92 - 2.26n \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции -0.997, где n – количество атомов углерода в комплексах SiC_{*n*}Si_{*m*}, численно совпадающее со степенью окисления атомов кремния.

В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов щелочных, щелочноземельных металлов и алюминия, находящихся в углеродном окружении [8, 10], величина $V_{\text{ПВД}}$ центрального атома в комплексах MC_n ($M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$) при движении по периоду слева направо монотонно уменьшается, принимая значения 19.6(2.5), 14.3(1.4), 11.4(7) и 9.2(6) Å³ для атомов Na, Mg, Al, Si соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов кремния возможно оценить с помощью величины вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД (D_A) [33]. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, величина D_A

в случае комплексов Si(IV)C₄, Si(IV)C₃ и SiSi_{*m*} равна нулю в пределах $2\sigma(D_A)$. В случае КП Si(II)C₂ и SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n \geq 1$) величина D_A в пределах $2\sigma(D_A)$ не является нулевой. Причиной этого в случае двухкоординированных атомов кремния Si(II)C₂ является наличие не поделенной электронной пары у атомов Si(1) в структурах {ВОНРАР} [19] и {YEZREC} [20], представляющих собой радикалы. Отметим, что в случае комплексов Si(II)C₁₀ атомы Si(1) располагаются в центросимметричных позициях, в результате чего величина D_A их ПВД равна 0, в то время как для ПВД атомов Si(2), занимающих общие позиции в структуре кристалла, вектор D_A равен 0.27 Å. В случае комплексов SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n \geq 1$) основной причиной ненулевых значений вектора D_A является искажение первой координационной сферы атомов кремния посредством координации атомов разной химической природы и, как следствие, реализации неравноценных по величине длин связей $d(\text{Si}-\text{C})$ и $d(\text{Si}-\text{Si})$. На наш взгляд, на величину D_A для КП SiCSi не оказывают влияния электроны, участвующие в боковом перекрывании двух sp^2 -гибридных орбиталей соседних атомов Si (рис. 2), поскольку в случае комплексов SiSi₂, природа химического связывания в которых аналогична SiCSi, величина $D_A = 0.07(2)$ Å в пределах погрешности равна нулю.

Помимо вектора D_A , искажение ПВД можно охарактеризовать, используя величину второго момента инерции (G_3), представляющего из себя безразмерный параметр, характеризующий степень сферичности полиэдра [34]. В случае КП SiC_{*n*} величина G_3 изменяется в диапазоне 0.089–0.104, а для комплексов SiC_{*n*}Si_{*m*} (где $n = 0-4$) значения G_3 укладываются в диапазон 0.082–0.100. Согласно [34] на основании величины G_3 связи Si–X ($X = \text{C}$ или Si) следует интерпретировать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$).

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов кремния в исследованных структурах позволяет (d, φ)-распределение [33], графики которого для ПВД атомов Si, входящих в КП состава SiC_{*n*}, SiC_{*n*}Si_{*m*} и SiSi_{*m*}, представлены на рис. 4.

Вид (d, φ)-распределения для ПВД атомов кремния, образующих комплексы SiC_{*n*} и SiSi_{*m*}, представлен двумя контактными кривыми, которые представляют две координационные сферы атомов кремния (рис. 4, а и б). Первая

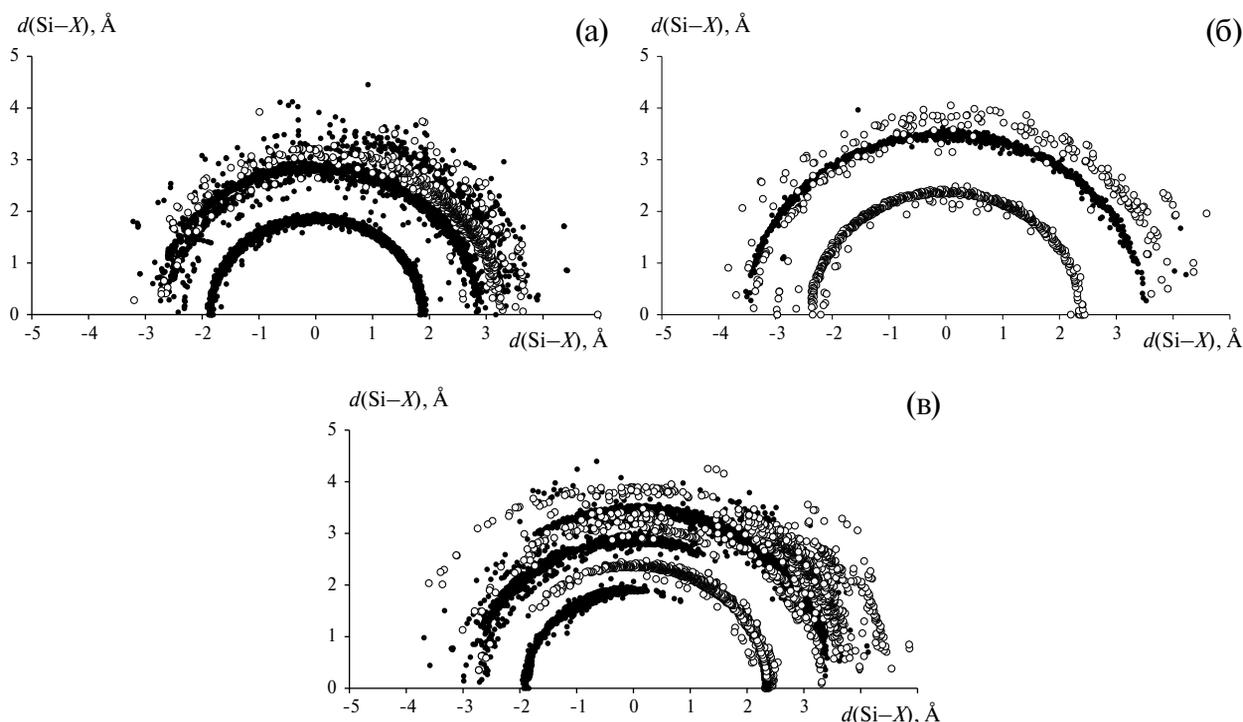


Рис. 4. Распределение (d, j) для ПВД атомов кремния, входящих в состав комплексов SiC_n (а), SiSi_m (б) и SiC_nSi_m (в). Черными кружками обозначены атомы С, белыми — атомы Si.

координационная сфера включает в себя валентные взаимодействия $\text{Si}-X$ ($X = \text{C}$ или Si), которым отвечают контактные кривые с радиусами 1.87(4) и 2.37(5) Å, для связей $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{Si}$ соответственно. Вторая координационная сфера большего радиуса имеет достаточно диффузный вид и представлена невалентными взаимодействиями Si/C и Si/Si .

Несколько иной вид имеет (d, φ) -распределение для комплексов SiC_nSi_m (рис. 4в). В данном случае контактные кривые, отвечающие сильным взаимодействиям $\text{Si}-X$ и слабым невалентным контактам Si/X ($X = \text{C}$ или Si), имеют вид чередующихся между собой полудуг. Отметим, что точки, отвечающие за химические связи $\text{Si}-\text{C}$, располагаются преимущественно при значениях угла $\varphi > 90^\circ$, в то время как точки, характеризующие сильные взаимодействия $\text{Si}-\text{Si}$, лежат при значениях угла $\varphi < 90^\circ$. Данное обстоятельство можно объяснить, исходя из направленности ковалентных связей $\text{Si}-X$ ($X = \text{C}$ или Si) при рассмотрении КП SiC_nSi_m , характеризующихся асимметрией в расположении лигандов.

Особенности топологии Si-подрешеток

Как известно [35], по классическим представлениям в подрешетках, состоящих из атомов

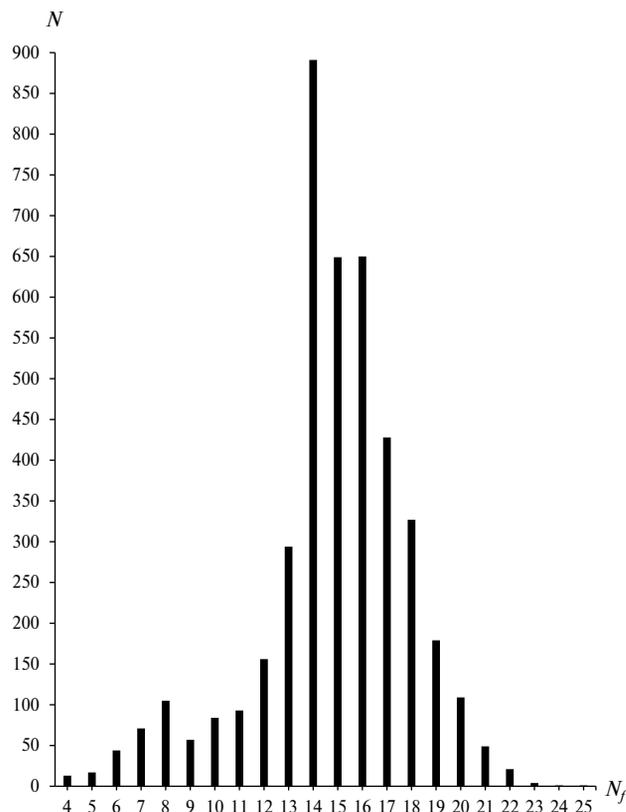


Рис. 5. Распределение ПВД 4243 атомов Si в зависимости от числа граней (N_f) полиэдров в Si-подрешетках структуры кристаллов кремнийорганических соединений.

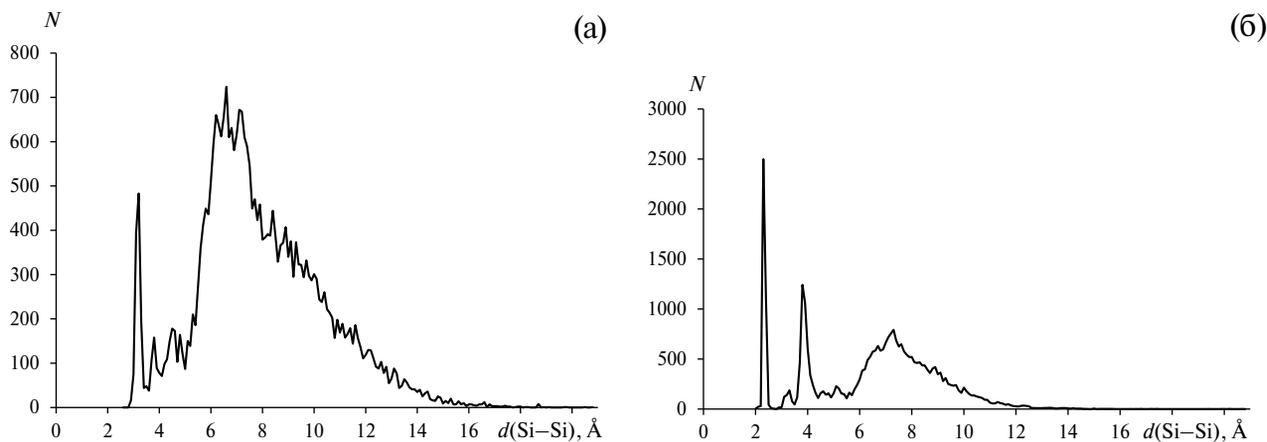


Рис. 6. Распределение межатомных расстояний в Si-подрешетках в зависимости от величины $d(\text{Si-Si})$. Гистограммы построены с шагом 0.1 и учитывают все расстояния $d(\text{Si-Si}) \leq 21$ между атомами, имеющими общую грань ПВД и образующими КП состава SiC_n (а) и SiC_nSi_m (б).

«тяжелых» элементов, в структурах кристаллов должно соблюдаться правило «12 соседей», с точки же зрения стереоатомной модели строения кристаллов в таких подрешетках выполняется правило «14 соседей» [36].

Проведенный нами анализ показал, что в Si-подрешетках кристаллов кремнийорганических соединений общей формулой $\text{Si}_a\text{C}_b\text{H}_c$ (a, b, c – стехиометрические коэффициенты) число граней ПВД, обозначаемое символом N_f и равное числу атомов кремния, окружающих базисный атом Si, изменяется от 4 до 25 (рис. 5). Согласно полученным данным, в Si-подрешетках наиболее характерными являются ПВД, величина N_f которых равна 14. На долю таких 14-гранников приходится 891 ПВД, что соответствует примерно 21.0% от объема изученной выборки. Следующими по частоте реализации после ПВД с $N_f=14$ оказываются 15- и 16-гранники – в охарактеризованной выборке их содержится 649 и 650 полиэдров соответственно, что составляет всего по 15.3% на каждый. ПВД атомов Si в Si-подрешетках, обладающие 17 гранями, по частоте встречаемости располагаются на четвертом месте – в изученной выборке содержится 428 таких ПВД (10.1%).

Как видно из рис. 5, наиболее характерной величиной N_f у ПВД атомов Si в Si-подрешетке является 14. На долю таких 14-гранников приходится 891 полиэдр, при этом чаще всего реализуются полиэдры с комбинаторно-топологическим типом [4⁶6⁸], отвечающим федоровскому

кубооктаэдру (205 из 891). Следующими по распространенности следуют 16-гранники (650 полиэдров) и 15-гранники (649 полиэдров). В то же время ПВД атомов Si в Si-подрешетках с N_f 12 реализуются в 156 случаях (3.7% от выборки). Вид 14-, 15- и 16-гранников представлен на S-Fig.1 в приложении.

Дополнительный анализ показал, что распределение межатомных контактов в зависимости от расстояния Si-Si в ПВД атомов в Si-подрешетках достаточно неравномерно (рис. 6), что обусловлено различным способом связывания комплексов SiC_n и SiC_nSi_m друг с другом. На графиках, представленных на рис. 6, отчетливо видны мощные максимумы в диапазоне 2–4 Å. В случае комплексов SiC_n , график распределения межатомных расстояний Si-Si в Si-подрешетках которого представлен на рис. 6а, максимум, располагающийся в области примерно из 3.22(9) Å, соответствует атомам кремния, находящимся в пределах одной молекулы, как и базисный атом Si. В случае комплексов SiC_nSi_m первый максимум 2.37(5) Å на рис. 6б отвечает образованию химических связей Si-Si, в то время как второй пик 3.94(17) Å, как и в случае комплексов SiC_n , обусловлен наличием нескольких атомов кремния, входящих в состав одной молекулы. Типичное расположение атомов кремния в Si-подрешетке с характерным межатомным расстоянием представлено на S-Fig. 2 в приложении.

Таким образом, использование стереоатомной модели строения кристаллов и разбиение

кристаллического пространства с помощью ПВД позволило дать количественную оценку стереоэффекту не поделенной электронной пары у атомов Si(II), а также охарактеризовать стереохимию атомов кремния, с учетом абсолютно всех контактов, возникающих между атомами в структурах кристаллов, а не только наиболее значимых. В следующей работе будут представлены результаты кристаллохимического анализа углеводородов и их сравнительная характеристика с их кремнийсодержащими аналогами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mu Q.C., Chen J., Xia C.G., Xu L.W.* // *Coord. Chem. Reviews.* 2018. V. 374. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.015>.
2. *Kotiyama T., Minami Y., Hiyama T.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 1. P. 631.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02374>.
3. *Эльшенбройх К.* Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ – Лаборатория знаний 2011. 746 с. [*Elschenbroich C.* *Organometallchemie.* Teubner Verlag, 2008.]
4. *Kang K., Nishimoto Y., Yasuda M.* // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. № 21. P. 13345.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01505>.
5. *Gai L., Mack J., Lu H. et al.* // *Coord. Chem. Reviews.* 2018. V. 285. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.009>.
6. *Franz A.K., Wilson S.O.* // *J. Med. Chem.* 2013. V. 56. № 2. P. 388.
<https://doi.org/10.1021/jm3010114>.
7. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2022).
8. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030105> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 3. С. 307].
9. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Ibid.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080107> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 996].
10. *Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V.* // *Ibid.* 2019. V. 64. № 7. P. 870.
<https://doi.org/10.1134/S003602361907009X> [*Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В.* // Там же. 2019. Т. 64. № 7. С. 714].
11. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. T. 25. № 7. С. 453. [*Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезькин В.Н.* // *Координационная химия.* 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
12. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб В.Л.* Современная кристаллография: В 4-х тт. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
13. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // *Russ. J. of Inorganic Chemistry.* 1997. V. 42. № 12. P. 1871. [*Серезькин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслеев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2036]
14. *Ostendorf D., Saak W., Weidenbruch M., Marsmann H.* // *Organometallics.* 2000. V. 19. № 24. P. 4938.
<https://doi.org/10.1021/om000714i>.
15. *Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C.* // *J. of the American Chemical Society.* 2002. V. 124. № 15. P. 3830.
<https://doi.org/10.1021/ja025522o>.
16. *Tokitoh N., Shinohara A., Matsumoto T. et al.* // *Organometallics.* 2007. V. 26. № 16. P. 4048.
<https://doi.org/10.1021/om700347z>.
17. *Tokitoh N., Wakita K., Okazaki R. et al.* // *J. of the American Chemical Society.* 1997. V. 119. № 29. P. 6951.
<https://doi.org/10.1021/ja9710924>.
18. *Wakita K., Tokitoh N., Okazaki R. et al.* // *Ibid.* 2000. V. 122. № 23. P. 5648.
<https://doi.org/10.1021/ja000309i>.
19. *Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Kabuto C.* // *Ibid.* 1999. V. 121. № 41. P. 9722.
<https://doi.org/10.1021/ja9925305>.
20. *Abe T., Tanaka R., Ishida S. et al.* // *Ibid.* 2012. V. 134. № 49. P. 20029.
<https://doi.org/10.1021/ja310391m>.
21. *Jutzi P., Kanne D., Kruger C.* // *Angewandte Chemie, International Edition.* 1986. V. 25. № 2. P. 164.
<https://doi.org/10.1002/anie.198601641>.
22. *Gasper P.P., Beatty A.M., Chen T. et al.* // *Organometallics.* 1999. V. 18. № 19. P. 3921.
<https://doi.org/10.1021/om990418+>.
23. *Tsurusaki A., Kamiyama J., Kyushin S.* // *Journal of the American Chemical Society.* 2014. V. 136. № 37. P. 12896.
<https://doi.org/10.1021/ja507279z>.

24. *Taira K., Ichinohe M., Sekiguchi A.* // Chemistry-A European Journal. 2014. V. 20. № 30. P. 9342. <https://doi.org/10.1002/chem.201402482>.
25. *Ishida S., Sugawara R., Misawa Y., Iwamoto T.* // Angewandte Chemie, International Edition. 2013. V. 52. № 49. P. 12869. <https://doi.org/10.1002/anie.201308517>.
26. *Karni M., Apeloig Y., Takagi N., Nagase S.* // Organometallics. 2005. V. 24. № 26. P. 6319. <https://doi.org/10.1021/om058033g>.
27. *Auer D., Kaupp M., Strohmann C.* // Ibid. 2005. V. 24. № 26. P. 6331. <https://doi.org/10.1021/om050499b>.
28. *Yasuda H., Lee V.Ya., Sekiguchi A.* // J. of the American Chemical Society. 2009. V. 131. № 18. P. 6352. <https://doi.org/10.1021/ja901881z>.
29. *Iwamoto T., Okita J., Kabuto C., Kira M.* // J. of Organometallic Chemistry. 2003. V. 686. № 1–2. P. 105. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00436-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00436-4).
30. *Sekiguchi A., Kinjo R., Ichinohe M.* // Science. 2004. V. 305. № 5691. P. 1755. <https://doi.org/10.1126/science.1102209>.
31. *Murata Y., Ichinohe M., Sekiguchi A.* // J. of the American Chemical Society. 2010. V. 132. № 47. P. 16768. <https://doi.org/10.1021/ja1091744>.
32. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.
33. *Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064 [*Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. хим. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180].
34. *Блатов В.А., Польшин В.А., Сережкин В.Н.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
35. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. КДУ. М.: 2005. 592 с.
36. *Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б.* // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 10. С. 733.