
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Научная статья

УДК 548.75, 543.424.2: (541.49+546.681)

DOI: 10.7868/S3034530825040013

Исследование методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов галлия(III) с аминокислотой глицином

Е.И. Войт✉, В.Б. Логвинова

Елена Ивановна Войт

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

evoit@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Вера Богдановна Логвинова

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

logvinova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Аннотация. Методами колебательной спектроскопии изучена система $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O(HF)}$. Получен ряд комплексных фторидов галлия(III): $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Проанализированы колебательные (ИК, КР) спектры полученных соединений, проведены отнесения полос. В структурах всех изученных соединений установлено искаженное октаэдрическое строение анионов, при этом внешнесферные катионы глицина находятся в протонированном состоянии.

Ключевые слова: аминокислота, глицин, комплексный фторид галлия(III), ИК и КР спектры

Для цитирования: Войт Е.И., Логвинова В.Б. Исследование методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов галлия(III) с аминокислотой глицином // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 5–18. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040013>

Благодарности. Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Р.Л. Давидовичу (ИХ ДВО РАН) за консультативную поддержку в работе и полезные замечания.

Финансирование. Работа была выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN 2025-0005 Института химии ДВО РАН).

Vibrational spectroscopy study of complex gallium(III) fluorides with amino acid glycine

E.I. Voit, V.B. Logvinova

Elena I. Voit

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
evoit@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Vera B. Logvinova

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
logvinova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Abstract. The Gly–GaF₃·3H₂O–H₂O(HF) system was studied by vibrational spectroscopy methods. A number of complex gallium(III) fluorides were obtained: (GlyH)₃[GaF₆], (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O, (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F and (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂]·0.5H₂O. The vibrational (IR, Raman) spectra of the obtained compounds were analyzed, and band assignments were made. A distorted octahedral structure of the anions was established in the structures of all the obtained compounds, with the outer-sphere glycine cations being in the protonated state, with the outer-sphere glycine cations being in the protonated state.

Keywords: amino acid, glycine, complex fluoride of gallium(III), IR and Raman spectra

For citation: Voit E.I., Logvinova V.B. Vibrational spectroscopy study of complex gallium(III) fluorides with amino acid glycine. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):5-18. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040013>

Acknowledgments. The authors express their gratitude to Doctor of Sciences in Chemistry, Professor [R.L. Davidovich] (Institute of Chemistry, FEB RAS) for advisory support in the work and useful comments.

Funding. The work was carried out within the framework of state assignment No. 0265-2021-0001 of the Institute of Chemistry, FEB RAS, support from the Ministry of Education and Science (state assignment FWFN 2025-0005 of the Institute of Chemistry, FEB RAS).

Введение

Координационные соединения металлов с простейшими аминокислотами представляют значительный интерес в связи с их важной ролью в биологических процессах. Ранее впервые синтезирован и структурно исследован ряд фторидных комплексных соединений металлов III–V групп Периодической системы с простейшей аминокислотой – глицином, получены и структурно исследованы комплексные фториды (GlyH)₂ZrF₆ [1], (GlyH)SbF₄ [2],

(GlyH)₂NbOF₅ [3], (GlyH)ZrF₅·2H₂O [4, 5] и (GlyH)₃[InF₆] [6]. Изучено также первое фторидоалюминатное соединение (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O [7].

Сведения о комплексных фторидах галлия(III) с аминокислотами в литературе немногочисленны, а исследования методами колебательной спектроскопии не систематизированы и встречаются редко. В [8] кратко сообщено о синтезе фторидных комплексных соединений галлия(III) с β-аланином: (β-AlaH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O и (β-AlaH)₂[GaF₅(H₂O)]·2H₂O, которые согласно результатам рентгенографического исследования изотипны соответствующим по составу структурно исследованным комплексным фторидам индия(III).

Ранее нами в работе [9] с целью восполнения имевшегося пробела по синтезу и исследованию свойств комплексных фторидов металлов с аминокислотами методом мольных отношений компонентов, используя рентгенографический и термогравиметрический анализы, была изучена система Gly–GaF₃·3H₂O–H₂O(HF). В указанной системе было получено четыре различных по составу комплексных фторида галлия(III): (GlyH)₃[GaF₆], (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O, (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F и (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O [9]. В этой же работе лишь обзорно рассмотрены ИК спектры синтезированных соединений.

Учитывая крайне разрозненные данные по исследованию методами колебательной спектроскопии координационных соединений металлов с простейшими аминокислотами, в настоящей работе с целью систематизации и обобщения данных в этом классе соединений методами ИК и КР спектроскопии проведено исследование ряда соединений (GlyH)₃[GaF₆] (I), (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O (II), (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F (III) и (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O (IV).

Экспериментальная часть

Синтез исследованных соединений проведен взаимодействием GaF₃·3H₂O в водном растворе фтористоводородной кислоты (1:1) и глицина в интервале мольных отношений 1:1–1,25:1, 2–4:1 по методике, описанной в [9].

ИК спектры соединений I–IV зарегистрированы на спектрометре IR Affinity-1 (Shimadzu) в диапазоне 4000–400 см^{–1} с разрешением 4 см^{–1} на стекле KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. КР спектры поликристаллических образцов записаны в области 3500–80 см^{–1} на спектрометре Bruker RFS100/S с разрешением 4 см^{–1}.

Результаты и обсуждение

Строение соединений I–IV

Состав и строение соединений I–IV установлены на основании рентгенографического анализа и сопоставления полученных результатов с рентгенографическими данными структурно изученных соответствующих по составу комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами [9].

Соединение (GlyH)₃[GaF₆] (I) изотипно комплексному фториду (GlyH)₃[InF₆] (пр. гр. $\bar{R}_3$, Z = 6), кристаллическая структура которого образована изолированными слегка искаженными по оси третьего порядка октаэдрическими анионами [InF₆]^{3–} и катионами глицина GlyH⁺ [6]. Водородными связями O–H···F и N–H···F катионы и анионы объединены в трехмерный каркас.

Комплексный фторид (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O (II) изотипен соединению (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O (пр. гр. P21/n, Z = 4) [7]. Структура (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O образована мономерным (GlyH⁺) и димерным (Gly···GlyH⁺) катионами глицина, анионами [AlF₅(H₂O)]^{2–} и кристаллизационными молекулами H₂O. Можно полагать, что аналогичную структуру должно иметь и синтезированное изотипное фторидное координационное соединение II. Димерный катион (Gly···GlyH⁺) образован сильной водородной связью O–H···O (O···O 2,504 Å) между гидроксильной группой катиона GlyH⁺ и карбонильным атомом кислорода карбоксилатной группы COO[–] молекулы глицина.

Согласно данным РФА, комплексный фторид $(\text{GlyH})_6[\text{Ga}_2\text{F}_{11}]\cdot\text{F}$ (**III**) изотипен аналогичному по составу комплексному фториду алюминия с аминокислотой саркозином $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$ (пр. гр. *Pbca*, $Z = 8$) [10]. В независимой части кристаллической структуры $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$ содержатся шесть катионов аминокислоты, димерный комплексный анион состава $[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]^{5-}$ и фторидный анион F^- .

Соединение $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) структурно изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с β -аланином [8]. Подобно $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. *C2/c*, $Z = 8$) предположительно структура $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образована комплексными анионами $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами GlyH^+ и молекулами кристаллизационной H_2O .

Полученные комплексные фториды галлия(III) с глицином **I–IV** относятся к анионным координационным соединениям. Они построены из катионов глицина и различными по составу комплексными фторидными анионами Ga(III) . В соединениях **I**, **III** и **IV** содержатся мономерные катионы GlyH^+ , а в структуре **II** наряду с мономерным катионом GlyH^+ присутствует димерный катион $(\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+)$. Катион GlyH^+ является простейшим катионом аминокислоты. Он состоит из карбоксильной COOH , протонированной аминной NH_3^+ - и CH_2 -групп. Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе $(^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH})$.

Колебательная спектроскопия

В представленной работе ИК и КР спектры соединений **I–IV** рассмотрены отдельно в двух областях для колебаний внешнесферных катионов глицина ($4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и комплексных фторидных анионов Ga(III) ($600\text{--}80\text{ см}^{-1}$).

Спектры катионов глицина

На основании известных данных [11–14] в экспериментальных колебательных спектрах соединений **I–IV** (рис. 1) можно выделить полосы колебаний внешнесферных катионов глицина и провести их отнесение (табл. 1).

В ИК спектрах **I–IV** в области $3600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ наблюдается уширенная слаборазрешенная полоса со сложным контуром. В эту частотную область попадают валентные растяжения связей N-H , C-H и O-H функциональных групп NH_3^+ , CH_2 , COOH катионов. Присутствие в составе соединений **II** и **IV** кристаллизационных и координированных молекул H_2O делает эту полосу более интенсивной и дополнительно размывает (сглаживает) спектр. Появление в спектрах **II** и **IV** уширенных полос либрационных колебаний в области $1000\text{--}800$ и $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и заметные максимумы в области валентных колебаний ~ 3450 и 3410 см^{-1} в спектре **II** и $\sim 3350\text{ см}^{-1}$ в спектре **IV** позволяют отнести их к колебаниям OH -групп координированных молекул H_2O , образующих в структурах соединений сильные H -связи ($\sim 2,5\text{--}2,6\text{ \AA}$). Присутствие кристаллизационных молекул H_2O в составах **II** и **IV** влияет лишь на фоновую интенсивность спектров, особенно заметную в области деформационных колебаний молекул H_2O в ИК спектре.

Ниже 3400 см^{-1} в ИК спектрах всех исследуемых соединений проявляются слабо структурированные полосы, которые относятся к валентным колебаниям протонированных аминогрупп катионов (см. рис. 1), перекрывающихся с аналогичными полосами CH_2 -групп. В соответствии с данными [12, 13] полосы поглощения средней полуширины в ИК спектрах **I–IV** в области $3340\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$ (см. табл. 1), а моды $\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ вносят вклад в низкочастотное крыло в диапазоне $2880\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, предполагая участие протонированных групп NH_3^+ в H -связях. В КР спектрах **I–IV** колебания групп NH_3^+ малоинтенсивны вследствие низкой поляризуемой N-H -связей. Полосы деформационных колебаний $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$ и $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ в спектрах **I–IV** лежат в диапазонах $1645\text{--}1598\text{ см}^{-1}$ и $1545\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. А набор полос в диапазоне $1320\text{--}1300$ и $1140\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям ωNH_3^+ , которые также смешиваются с близкими по энергии аналогичными модами CH_2 -групп.

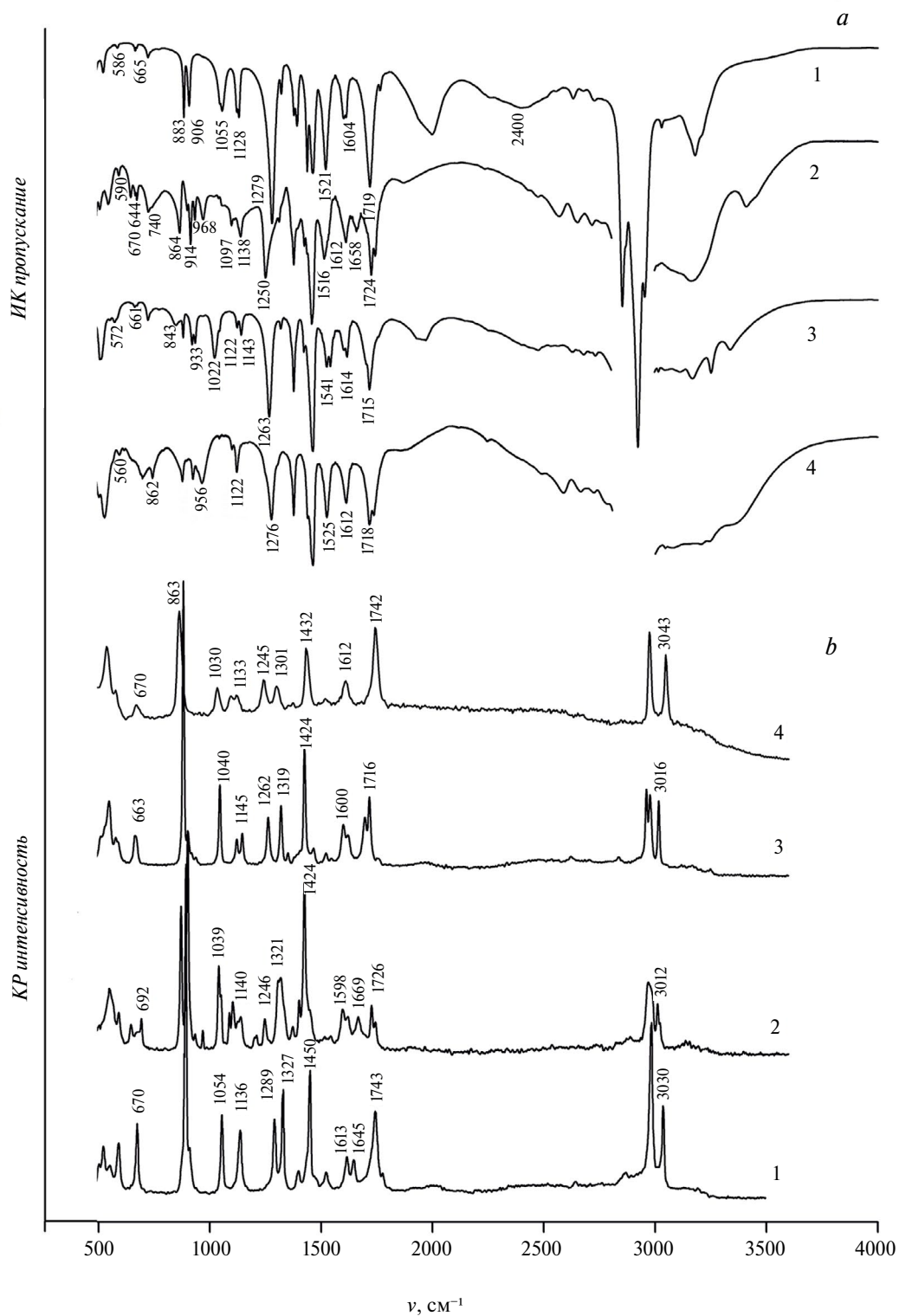


Рис. 1. ИК (a) и КР (b) спектры соединений: I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Таблица 1

Экспериментальные колебательные частоты ИК и КР спектров комплексных соединений I–IV в области колебаний катионов и их отнесение (см⁻¹)

I		II		III		IV		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
		3450 пл 3410 с ш				3350 ш с		$\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
3200 пл 3180 с	3191 сл	3165 с 3100 ш пл	3221 сл 3104 сл	3336 ср 3251 ср 3167 ср	3249 сл 3166 сл 3117 сл	3250 сл 3207 сл	3260 сл 3139 сл	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
3030 сл	3030 ср	3013 сл	3024 сл 3012 с	3043 сл 3014 сл	3016 с	3045 сл	3045 ср	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
2924 с	2984 с		2986 сл 2965 с		2978 с 2960 с		2975 с	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
2728 сл 2632 сл	2868 сл 2643 сл	2717 сл 2654 сл	2884 сл	2733 сл 2679 сл 2625 сл	2832 сл 2620 сл	2785 сл 2725 сл 2665 сл	2845 сл 2665 сл	νNH_3^+ ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$)
1745 сл 1719 с	1743 с	1744 ср 1724 с	1741 ср 1726 ср	1715 с 1703 пл	1716 с 1700 ср	1736 ср 1718 с	1742 с 1717 пл	$\nu\text{C}=\text{O}$
		1658 сл	1669 ср					νCOO^-
1604 с ср 1601 с ср	1645 ср 1613 ср	1612 ср	1621 сл 1598 ср	1614 ср 1601 сл	1623 сл 1600 ср	1612 ср	1612 ср	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
1521 с	1520 сл	1516 ср	1518 сл 1500 сл	1541 ср 1523 ср	1545 о сл 1521 сл	1525 ср	1499 сл	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
1462 с	1450 с	1458 с	1454 сл	1462 с	1466 сл	1462 с		$\nu\text{C}-\text{OH}$
1437 ср		1425 сл	1424 с	1421 сл	1424 с	1438 с ср	1432 с	δCH_2
1390 ср 1377 ср	1390 сл	1377 с	1400 сл 1371 сл	1396 1377 с	1350 сл	1377 с ср		$\omega\text{CH}_2 +$ δCOH
1321 сл	1327 с	1311 сл	1321 с 1304 с	1317 сл	1319 ср		1301 ср	$\tau\text{CH}_2 +$ ωNH_3
1279 с	1289 ср	1250 ш с	1246 ср 1210 сл	1263 с	1262 с	1276 ш с 1250 пл	1245 ср	$\delta\text{C}-\text{OH}$
1128 ср 1120 сл	1127 ср	1138 сл	1140 ср 1103 ср	1143 ср 1122 сл	1145 ср 1120 ср	1122 ср	1132 ср 1107 сл	$\omega\text{NH}_3^+ +$ $\omega\text{CH}_2 +$ $\tau\text{NH}_3^+ +$ τCH_2
1055 с 1045 сл	1054 с 1036 ср	1055-сл 1038 сл	1051 ср 1039 с	1040 сл 1022 с	1040 с	1037 сл	1030 ср	νCN
906 ср	903 сл	933 сл 914 ср	933сл	933 ср 920 ср	937 сл 920 сл	937 сл 914 ср		$\rho\text{CH}_2 +$ ρNH_3
883 с	890 с	898 сл 864 ср	898 с 869 с	880 ср 844 ш ср	899 сл 880 с	862 сл	863 с	$\nu\text{CC} +$ δCOO
			692 ср					δCOO^-

Таблица. Окончание

I		II		III		IV		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
665 сл	670 ср	670 сл 644 сл	646 ср	664 сл	663 ср	672 с ср 620 сл	670 ср	$\delta\text{NCC} + \delta\text{OCO}$
586 сл	590 ср 550 сл	590 сл	590 ср 565 сл	570 ш сл	589 сл 576 сл	560 сл	569 ср	$\omega\text{OCO} + \rho\text{CH}_2$
	502 сл 496 сл	505 сл	505 сл 474 сл	505 с	506 ср	490 с	474 сл	$\delta\text{CC}=\text{O}, \delta\text{NCC}$
	237 сл		228 сл		191 ср		195 ср	$\tau\text{CC}, \tau\text{CN}, \omega\text{CCN}$

Примечания. Отнесение: ν – валентные; δ – деформационные; ρ – маятниковые; ω – верные; τ – твист; s, as – симметричные, асимметричные. Интенсивности: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая, пл – плечо. Незаполненные ячейки означают, что в спектре полос нет, они неактивны или (в ИК) спектр снят до 380 см^{-1} .

В ИК спектре соединения **I** широкая полоса в области $3300\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ наиболее структурирована. На этой полосе наряду с небольшими максимумами в области $2730\text{--}2620\text{ см}^{-1}$ (от NH_3^+ -группы) присутствуют заметные комбинационные максимумы при 2400 и 2262 см^{-1} , а также интенсивная сравнительно узкая полоса с максимумом $\sim 3180\text{ см}^{-1}$, что связано с наличием в структуре **I** только двух типов Н-связей ($\text{O}\cdots\text{H}$ и $\text{N}\cdots\text{H}$) (см. табл. 1). В то же время на широкой полосе ИК спектра **III** проявляется большое число малоинтенсивных полос поглощения в области $2700\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, три полосы средней интенсивности $\sim 3336, 3251$ и 3167 см^{-1} , принадлежащие растяжениям связей в NH_3^+ -группах, что обусловлено наличием в соединении большого числа катионов и, соответственно, более разветвленной системы Н-связей ($\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$), объединяющих вместе с водородными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ структурные элементы соединения в трехмерный каркас.

Карбоксильной группе COOH катиона в спектрах **I–IV** можно сопоставить интенсивные полосы поглощения в областях $1700\text{--}1760$ и $1210\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентному колебанию $\nu\text{C}=\text{O}$ и $\delta\text{C}\cdots\text{OH}$ соответственно (см. табл. 1). Указанные полосы являются характеристичными для COOH -группы и служат для идентификации протонированного состояния катиона глицина GlyH^+ [12–14]. Следует отметить, что только в спектрах **II** присутствуют дополнительные полосы при 1658 (ИК), 1669 (КР) см^{-1} , которые обусловлены наличием $\nu_{as}\text{COO}^-$ карбоксилатной группы цвиттер-ионной молекулы глицина в составе димерного катиона ($\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+$). Кроме того, только в КР спектре **II** проявляется малоинтенсивная полоса δCOO^- при 692 см^{-1} [13]. В ИК спектрах **II** и **IV** полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы катиона уширены и имеют по два максимума, а в спектрах соединений **I** и **III** эти полосы имеют меньшую полуширину. Вероятно, это обусловлено влиянием молекул H_2O в структурах, более значительно снижающим симметрию решетки соединений **II** и **IV**.

Валентные колебания νNC и νCC в ИК спектрах **I–IV** (см. рис. 1) представлены двумя наборами интенсивных полос поглощения при $1055\text{--}1000$ и $900\text{--}860\text{ см}^{-1}$. Наличие в составе димерного катиона ($\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+$) цвиттер-ионной молекулы глицина наряду с глицинием определяет проявление двух интенсивных полос νCC при $898, 869\text{ см}^{-1}$ в КР спектре **II**. Ниже по частоте лежат малоинтенсивные деформационные полосы каркасной группы катиона глицина.

Спектры анионов

В ИК и КР спектрах **I–IV** по частоте ниже 600 см^{-1} можно выделить характеристические полосы колебаний фторидных комплексных анионов галлия (рис. 2), эти полосы лишь частично перекрываются с низкочастотными менее интенсивными в этой области полосами катионов. Отнесение полос анионов в спектрах **I–IV** проведено с учетом локальной

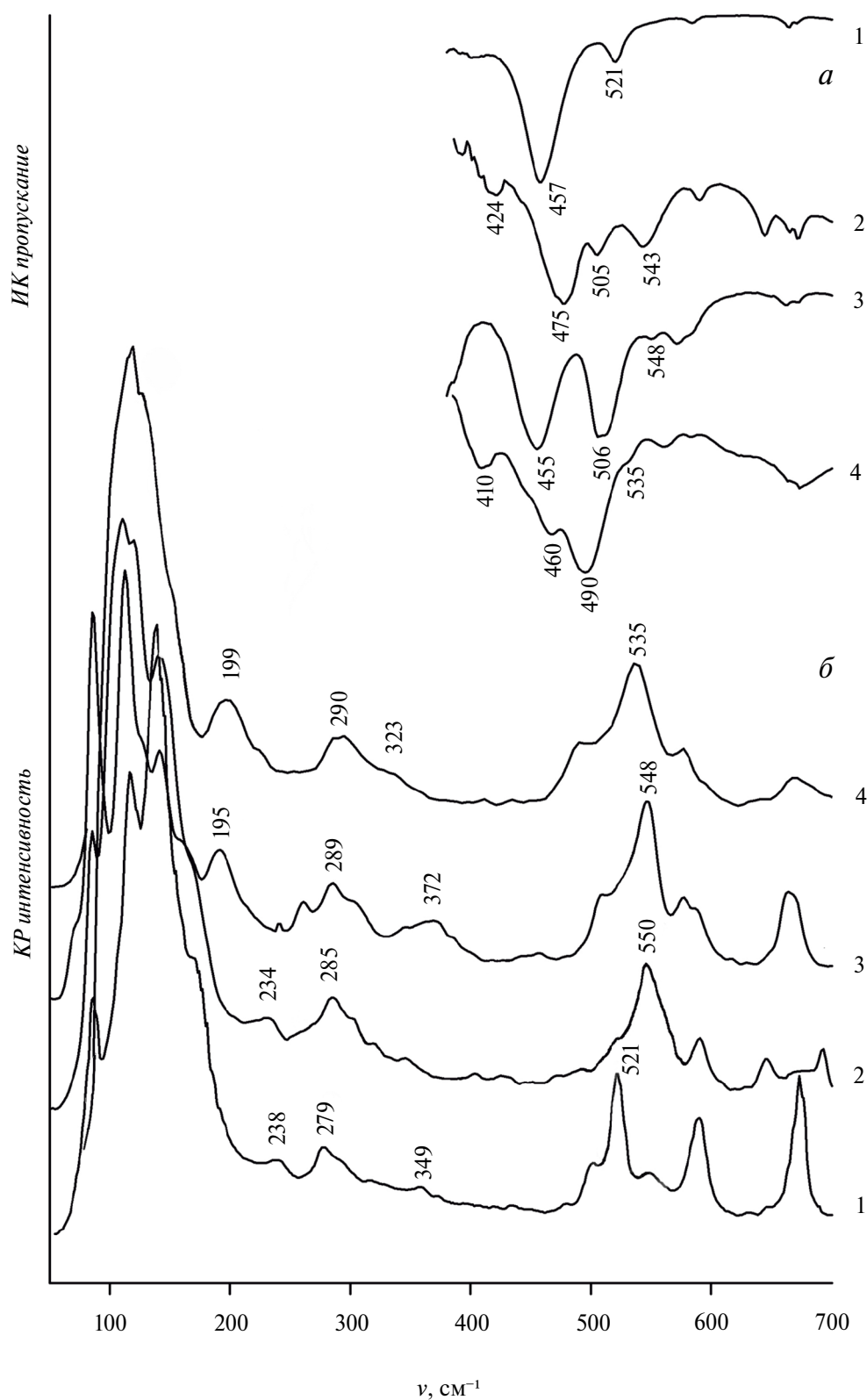


Рис. 2. Экспериментальные ИК (а) и КР (б) спектры соединений I (1), II (2), III (3), IV (4) в области колебаний анионов

симметрии анионов в структуре кристаллов (табл. 2). На рис. 3 представлены модельные изображения анионов GaF_6^{3-} , $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$, входящих в структуры исследуемых соединений **I**, **II**, **III**.

Соединение **I**

В колебательных спектрах октаэдрического аниона GaF_6^{3-} соединения **I**, согласно неприводимому представлению $\Gamma_{\text{Oh}} = A_1g(KP) + Eg(KP) + T_2g(KP) + 2T_1u(ИК) + T_2u$, активны 15 колебаний. В экспериментальном КР спектре **I** (см. рис. 2) полосу с максимумом $\sim 521 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к полностью симметричному валентному колебанию $\nu_1(A_1g)$, а полосы при 349 и 279 см^{-1} – к валентным $\nu_2(Eg)$ и деформационным $\nu_5(T_2g)$ модам соответственно. Положение полос в КР спектре согласуется с данными для гексафторидокомплекса галлия(III) $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ ($\nu_1 - 514$, $\nu_2 - 352$, $\nu_4 - 276$, $\nu_5 - 266 \text{ см}^{-1}$) [15] и данными для кристалла K_3GaF_6 [16]. Учитывая изоструктурность соединения **I** с $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, в кристаллической решетке **I** октаэдрический анион GaF_6^{3-} искажен по оси третьего порядка вследствие сниже-

Таблица 2
Отнесение полос поглощения (см^{-1}) анионов в колебательных спектрах **I–IV**

I $\text{GaF}_6^{3-}(D_{3d})$		II $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}(C_{2v})$		III $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}(D_{4h})$		IV $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2(C_{2h})$		Отнесение	
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР		
	521 с	543 сл	550 с		548 с		535 с	$\nu_3 \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$ в фазе	ν_1
457 с	450 сл	505 сл 475 с	473 сл	506 с 455 с	509 сл 454 сл	490 с 460 ср	490 сл 460 сл	$\nu_{as} \text{GaF}$	ν_3
		424 сл	426 сл			410 сл	410 сл	$\nu_{as} \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$	
	373 сл 349 ср		404 сл 346 сл		372 ш ср 346 сл		434 сл 351 сл	$\nu_3 \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$ в противофазе	ν_2
	291 сл		301 сл		302 сл, 261 ср			γGaF	ν_4
			320 сл				323 сл	$\delta_{sciss} \text{GaF}(\text{H}_2\text{O}) (\parallel)$	
	279 с 238 с		285 с 234 с		289 с 195 с		290 ш с	$\delta_{sciss} \text{GaF}$	ν_5
							199 с	$\delta_{sciss} \text{GaF}(\text{H}_2\text{O}) (\perp)$	
	169 сл 136 с 116 ср		169 сл 144 ср 119 с 110 с		164 сл 143 сл 112 с		161 сл 130 ср 118 с	$\tau \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$	ν_6

Примечания. Отнесение: ν – валентные; деформационные: δ_{sciss} – ножничные, γ – зонтичные; τ – твист. Интенсивности: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая. Колебания: вдоль ($\parallel$) и перпендикулярно ($\perp$) H_2O . Незаполненные ячейки означают, что в спектре полос нет, они неактивны или (в ИК) спектр снят до 380 см^{-1} .

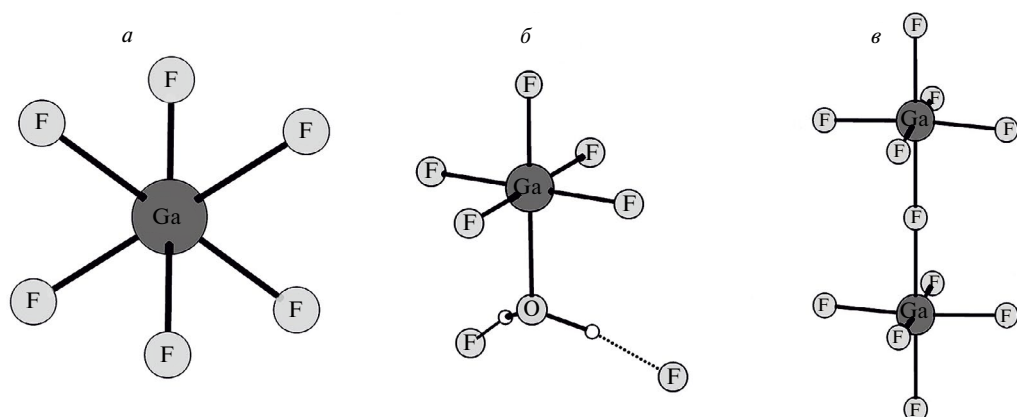


Рис. 3. Строение анионов в структурах **I** (а), **II** (б), **III** (е)

ния позиционной симметрии и взаимодействия с катионами, что в КР спектре отражается небольшим расщеплением полос ν_2 , ν_5 (см. рис. 2, табл. 2).

По данным [17], валентному колебанию $\nu_{as} \text{GaF}(\nu_3)$ изолированного октаэдрического аниона GaF_6^{3-} отвечает полоса с максимумом $\sim 481 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах **II** и **IV** частоты валентного колебания ν_3 анионов лежат при 475 и 490 см^{-1} соответственно, а в спектрах **I** и **III** наблюдается существенный сдвиг в длинноволновую область частот валентного колебания полосы ν_3 до 457 и 455 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено участием комплексных анионов соединений **I** и **III** в образовании более прочных Н-связей с катионами. Отметим, что в структуре соединения $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ найдена чрезвычайно короткая водородная связь $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ ($2,455 \text{ \AA}$) между карбоксильной группой катиона и атомом F гексафторидного аниона GaF_6^{3-} , что следует ожидать и в структуре **I**.

В структурах соединений **II** и **IV** содержатся соответственно анионы $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, в состав которых входят координированные молекулы H_2O . Их КР спектры в области колебаний анионов сходны со спектром **I** (см. рис. 2), так как в их анионах координационное число атомов Ga одинаково (КЧ Ga равно 6). Однако в анионах **II** и **IV** происходит частичное замещение атомов F на молекулы H_2O , при этом их локальная симметрия снижается до C_{2v} и C_{2h} соответственно, а позиционная симметрия в решетках сохраняет ось второго порядка.

Соединения **II** и **IV**

При понижении точечной симметрии $O_h \rightarrow C_{2h}$ аниона $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ в ИК и КР спектрах **IV** происходит расщепление вырожденных полос на составляющие согласно представлению $\Gamma_{C_{2h}} = Ag + 2Ag + (Ag + 2Bg) + 2(Au + 2Bu) + (Au + 2Bu)$.

Так, заметно расщепление трижды вырожденной ν_3 . К ней в ИК спектре можно отнести полосы с максимумами 490 , 460 и 410 см^{-1} (см. рис. 2), относящиеся к колебаниям $\nu_{as} \text{GaF}$ (Au , Bu , Bu), предполагая отличие длин связей Ga–F в анионе $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ вследствие влияния молекул Н-связей и образования удлиненных связей Ga– H_2O .

В КР спектре **IV** наиболее интенсивная полоса $\sim 535 \text{ см}^{-1}$ соответствует полносимметричной моде $\nu_s \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$ (ν_1 , Ag). Широкая расщепленная КР полоса в области 320 – 200 см^{-1} назначена на деформационные колебания, из которых наиболее интенсивно ножничное ν_5 . В спектре **IV** также заметно расщепление колебания ν_5 , к нему относятся полосы ~ 323 , 290 , 199 см^{-1} (Ag , Bg , Bg), относящиеся к изменению углов F–Ga–F и F–Ga– H_2O .

По аналогии с колебательным спектром аниона $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ можно интерпретировать колебательный спектр аниона $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, который реализуется в структуре соединения **II**. В соответствии с неприводимым представлением $\Gamma_{C_{2v}} = 6A1(\text{ИК}, \text{КР}) + A2(\text{КР}) + 4B1(\text{ИК}, \text{КР}) + 4B2(\text{ИК}, \text{КР})$ в спектре $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ (без учета характеристических колебаний молекул H_2O), так же как у аниона GaF_6^{3-} , должно быть активно 15 колебаний.

Полосы при 505 и 475 см^{-1} в ИК спектре **II** идентифицированы как ν_{as} GaF (симметрии $B1$, $B2$), включающие движения атомов F в экваториальной позиции искаженного октаэдра (см. рис. 3, б), их длины попарно отличаются из-за влияния воды. Колебанию ν_{as} Ga(H_2O) ($A1$), предположительно, отвечает максимум 424 см^{-1} , учитывая удлинненную связь Ga– H_2O в анионе. Наиболее интенсивную КР полосу при 550 см^{-1} можно отнести к полносимметричной валентной моде ν_s GaF(H_2O) (ν_1) (см. рис. 2). Набор КР полос ниже 320 см^{-1} происходит от деформационных мод аниона.

Наличие в составах анионов соединений **II** и **IV** координационных молекул H_2O отражается появлением в ИК спектрах дополнительных высокочастотных полос (см. рис. 1), соответствующих характеристическим колебаниям молекул H_2O . Заметными из них в ИК спектрах являются полосы либраций молекул H_2O в области 1000–800 и 800–600 см^{-1} (максимумы 968, 740 см^{-1} в спектре **II** и 956, 670 см^{-1} в спектре **IV**). В области частот валентных и деформационных колебаний молекул H_2O происходит их перекрывание с характеристическими колебаниями катиона (см. табл. 1). Все предложенные отнесения полос аниона соединения **II** хорошо согласуются с данными для $\text{K}_2\text{GaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18].

Соединение III

Учитывая снижение позиционной симметрии аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ в решетке **III** (изотипен $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10]) и близость экспериментальных КР спектров всех исследуемых соединений (см. рис. 2) можно идеализировать точечную симметрию димерного аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (D_{4h}) и описать его колебательный спектр неприводимым представлением $\Gamma_{D_{4h}} = 4A1g(KP) + 1A1u + 4A2u(ИК) + 2B1g(KP) + 1B1u + 1B2g(KP) + 2B2u + 4Eg(KP) + 5Eu(ИК)$. То есть в ИК, КР спектрах должно проявиться всего 15 полос от группировок GaF₆ (так как частоты попарно близки) и две моды их взаимодействия, соответствующие валентному и вырожденным деформационным колебаниям.

Таким образом, интенсивную полосу в экспериментальном КР спектре **III** при 548 см^{-1} (см. рис. 2) можно отнести к валентному полносимметричному колебанию ν_s GaF ($A1g$, ν_1). Малоинтенсивный аналог этой полосы симметрии $A2u$ проявляется в ИК спектре также при 548 см^{-1} . Два интенсивных ИК максимума ~506 и 455 см^{-1} соответствуют асимметричным ν_{as} GaF растяжениям экваториальных и аксиальных связей Ga–F (Eu , $A2u$) в анионе. Предполагаем, что в полосе с максимумом ~455 см^{-1} присутствует вклад растяжения мостиковой связи Ga–F–Ga, что делает эту полосу широкой и интенсивной. Заметно, что полоса ~506 см^{-1} в ИК спектре **III** расщеплена, так как в эту же область попадает колебание молекулы глицина [12–14]. ИК полоса средней интенсивности при 372 см^{-1} соответствует противофазным симметричным растяжениям ν_s GaF ($B1g$, $B2u$) концевых экваториальных связей. В отличие от гидратных соединений **II** и **IV**, в КР спектре **III** моды деформаций лежат ниже 300 см^{-1} , из них наибольшую интенсивность в КР спектре имеет полоса ~289 см^{-1} , относящаяся к δ_{sciss} GaF. Кроме того, проявляется характерная только для димера КР полоса ~261 см^{-1} , соответствующая симметричным комбинациям колебаний γ GaF экваториальных концевых связей в димере (см. рис. 3, в).

Заключение

Синтезированные комплексные фториды галлия(**III**) с аминокислотой глицином исследованы методами колебательной спектроскопии (ИК и КР).

Установлено, что внешнесферные катионы молекулы глицина находятся в протонированном состоянии. ИК и КР спектры соединений **I**, **III**, **IV** в области частот колебаний катионов схожи, что обусловлено наличием в их составе одного типа катиона глициния. Присутствие цвиттер-ионной молекулы глицина в димерном катионе ($\text{Gly} \cdots \text{GlyH}^+$), наряду с GlyH^+ , соединения **II** отражается в ИК, КР спектрах появлением дополнительных полос. Наличие координационных молекул воды в составе **II** и **IV** дополнительно сглаживает спектральные полосы и увеличивает их фоновую интенсивность в области валентных и деформационных колебаний молекул H_2O .

Проведенное исследование ИК и КР спектров **I–IV** подтвердило снижение симметрии октаэдрических анионов в кристаллических решетках исследуемых соединений. В решетках **I, II, IV** анионы имеют искаженное октаэдрическое окружение, в структуре соединения **III** группировки $[\text{GaF}_6]$, связанные в димерный комплекс, также имеют координационное число Ga равное 6, но один из атомов F в димерном комплексе – мостиковый.

Кристаллографическое искажение анионов в структурах **II–IV** (из-за присутствия молекул H_2O в их составе) отражается заметным сдвигом полосы полносимметричной моды ν_1 в КР спектрах по отношению к ее положению в спектре **I**. В ИК спектрах **II–IV** проявляется расщепление полосы, соответствующей колебанию ν_3 , обусловленное снижением октаэдрической симметрии полиэдров Ga. Если в ИК соединения **III** снятие вырождения с ν_3 происходит вследствие отличия атомов F в октаэдрах димерного аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (концевые и мостиковый), то в спектрах **II** и **IV** расщепление ν_3 вызвано замещением части позиций атомов F молекулами H_2O в координационных полиэдрах Ga. Это приводит к появлению в ИК спектре дополнительных полос $\nu\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})$ в области 400 см^{-1} . Также разное действие Н-связей по кристаллографическим направлениям в структурах **II** и **IV** приводит к отличию длин экваториальных Ga–F связей и, соответственно, к расщеплению $\nu_{as}\text{GaF}(\nu_3)$. Кроме того, для ИК спектров **II** и **IV** заметно увеличение фоновой интенсивности в области характеристических колебаний молекул H_2O ($3500\text{--}3000$ и 1600 см^{-1}). Проявление полос либрационных колебаний молекул H_2O обусловлено участием молекул H_2O в образовании прочных Н-связей.

Проявление в КР спектрах **I–IV** полос решеточных колебаний ниже 170 см^{-1} отражает снижение симметрии анионов и также характеризует их взаимодействие с катионами в решетке. Их меняющаяся относительная интенсивность обусловлена отличием окружения анионов катионами и, вероятно, также разной динамикой анионов в решетке при комнатной температуре. Отличие динамики может быть изучено с привлечением исследований методом ЯМР спектроскопии. Анализ низкочастотных полос в спектре представляет интерес, но однозначное отнесение соответствующих колебаний сделать трудно, так как в этой области спектра проявляются колебания катионов, анионов и колебания решетки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глицина // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
2. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
3. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(beta-alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) dihydrate // Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun. 2008. Vol. C64. P. m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глицина и β -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
5. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
6. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udoenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // J. Fluorine Chem. 2008. Vol. 212. P. 13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
7. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminate salt of amino acids // J. Fluorine Chem. 2017. Vol. 195. P. 26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
8. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udoenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243. P. 109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.

9. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Войт Е.И., Меркулов Е.Б., Кайдалова Т.А. Комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: синтез и исследование // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 5. P. 33–42. DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_03.
10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamotharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 209. P. 73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavitha T., Pasupathi G., Marchewka M.K., Anbalagan G., Kanagathara N. Structural and spectroscopic investigation of glycinium oxalurate // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1143. P. 378–387. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.04.106.
12. Rosado M.T., Duarte M.L.T.S., Fausto R. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts // Vibrational Spectroscopy. 1998. Vol. 16. P. 35–54. DOI: 10.1016/S0924-2031(97)00050-7.
13. Baran J., Ratajczak H. Polarised IR and Raman spectra of the γ -glycine single crystal // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. Vol. 61, No. 7. P. 1611–1626. DOI: 10.1016/j.saa.2004.11.064.
14. Huber S.E., Dalnodar S., Kausch W., Kimeswenger S., Probst M. Carbonic Acid Revisited: Vibrational Spectra, Energetics and the Possibility of Detecting an Elusive Molecule // AIP Advances. 2012. Vol. 2. P. 032180. DOI: 10.1063/1.4755786.
15. Bordallo H.N., Wang X., Hanif K.M., Strouse G.F., Fonseca R.J.M., Sosman L.P., Dias Tavares A. Structure determination and a vibrational study for the hexagonal elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6\text{:Cr}^{3+}$ // J. Phys. Condens. Matter. 2002. Vol. 14, No. 47. P. 12383–12389. DOI: 10.1088/0953-8984/14/47/312.
16. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Spectr. 1973. Vol. 29, No. 10. P. 1923–1926. DOI: 10.1016/0584-8539(73)80176-X.
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: Wiley Interscience, 1997. 222 p.
18. Bukovec P., Orel B., Šiftar J. IR-Spektren einiger hydratisierter Fluoro-aluminate, -gallate und -indate // Monatshefte für Chemie. 1973. Bd. 104, No. 1. S. 194–199. DOI: 10.1007/BF00911160.

REFERENCES

1. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Kajdalova T.A., Gerasimenko A.V. Sintez i issledovanie gibridnykh organicheskikh-neorganicheskikh ftorotsirkonатов glitsiniya. *Zhurn. Neorgan. Khimii*. 2007;52(5):807–814. (In Russ.).
2. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Zemnuhova L.A., Udovenko A.A., Kondratyuk I.P. Kompleksnye soedineniya florida i oksoflorida sur'my(SH) s glitsinom. *Koord. Khimiya*. 1991;17(10):1342–1348. (In Russ.).
3. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(beta-alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) dehydrate. *Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun*. 2008;C64:m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
4. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B. Kristallicheskie struktury sloistykh pentaftorotsirkonатов metilammoniya, glitsiniya i β -alaniniya. *Zhurn. Struktur. Khimii*. 2011;52(3):540–546. (In Russ.).
5. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Stroenie gibridnykh organicheskikh-neorganicheskikh ftorotsirkonатов i ftorogafnatov. *Vestnik of the FEB RAS*. 2006;(5):17–27. (In Russ.).
6. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid. *J. Fluorine Chem*. 2018;212:13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
7. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminate salt of amino acids. *J. Fluorine Chem*. 2017;195:26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
8. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid. *J. Fluorine Chem*. 2021;243:109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.
9. Davidovich R.L., VLogvinova.B., Vojt E.I., Merkulov E.B., Kajdalova T.A. Kompleksnye ftoridy galliya(III) s aminokislotoi glitsinom: sintez i issledovanie. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;95):33–42. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_03.

10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamotharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion. *J. Fluorine Chem.* 2018;209:73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavitha T., Pasupathi G., Marchewka M.K., Anbalagan G., Kanagathara N. Structural and spectroscopic investigation of glycinium oxalurate. *J. Mol. Struct.* 2017;1143:378–387. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.04.106.
12. Rosado M.T., Duarte M.L.T.S., Fausto R. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy*. 1998;16:35–54. DOI: 10.1016/S0924-2031(97)00050-7.
13. Baran J., Ratajczak H. Polarised IR and Raman spectra of the γ -glycine single crystal. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2005;61(7):1611–1626. DOI: 10.1016/j.saa.2004.11.064.
14. Huber S.E., Dalnodar S., Kausch W., Kimeswenger S., Probst M. Carbonic Acid Revisited: Vibrational Spectra, Energetics and the Possibility of Detecting an Elusive Molecule. *AIP Advances*. 2012;2:032180. DOI: 10.1063/1.4755786.
15. Bordallo H.N., Wang X., Hanif K.M., Strouse G.F., Fonseca R.J.M., Sosman L.P., Dias Tavares A. Structure determination and a vibrational study for the hexagonal elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6\text{:Cr}^{3+}$. *J. Phys. Condens. Matter*. 2002;14(47):12383. DOI: 10.1088/0953-8984/14/47/312.
16. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions. *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Spectr.* 1973;29(10):1923–1926. DOI: 10.1016/0584-8539(73)80176-X.
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: Wiley Interscience; 1997. 222 p.
18. Bukovec P., Orel B., Šiftar J. IR-Spektren einiger hydratisierter Fluoro-aluminate, -gallate und -indate. *Monatshefte für Chemie*. 1973;104(1):194–199. DOI: 10.1007/BF00911160.