

О.Г.Янко

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$

Рассмотрены химические превращения в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ и получены родственные комплексные соединения — тиоселенохлориды составов $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) и $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II), из которых методами цианирования синтезированы цианопроизводные $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ (III) и $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV) соответственно. Комплекс I является “прекурсором”, формирующим общий для всех соединений ряда кластерный остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$. Химические взаимодействия рассмотрены с учетом состава реакционной среды и донорных свойств лигандов, усиливающих в ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Расчет структур и эффективных зарядов на атомах позволил объяснить особенности координации лигандов и установить степень окисления центрального атома в ряду комплексов I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

ВВЕДЕНИЕ. Систематические исследования комплексообразования металлов в молекулярных растворах и/или расплавах систем Chal—Hal (где $\text{Chal} = \text{S, Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) позволили установить закономерности изменений в них состава халькогенгалогенидных соединений, которые могут являться потенциальными лигандами в образующихся комплексах. Металл в таких превращениях в зависимости от исходного состояния может либо сохранять имеющуюся степень окисления, либо восстанавливаться ($\text{Os}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$, $\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$), либо окисляться ($\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{\text{III}}$, $\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{\text{IV}}$, $\text{Mo}(\text{W})^0 \rightarrow \text{Mo}(\text{W})^{\text{V}}$), как продемонстрировано в работах [1–6]. В свою очередь, получающиеся халькогенгалогенидные соединения отличаются разнообразием. В средах моногалогенидов халькогенов с избытком халькогена при температурах до 100°C возможна фиксация галогенид-ионов Hal^- , халькогенид-ионов Chal^{2-} , полихалькогенид-ионов Chal_n^{2-} в качестве потенциальных лигандов, а также сольватоконформация с участием молекул $\text{Chal}_2\text{Hal}_2$ и ChalHal_2 . При температурах порядка 200°C наблюдается термораспад галогенидов халькогенов $\text{Chal}_2\text{Hal}_2 \rightarrow \text{Chal}_n^0 + \text{Chal}_n\text{Hal}_m$ и образование кластерных халькогенгалогенидов металлов, в формировании которых наиболее существенную роль играют полидентатные лиганды: одноатомные ($\mu\text{-Chal}^{2-}$, $\mu_3\text{-Chal}^{2-}$), двухатомные гантели ($\mu\text{-Chal}_2^{2-}$), полимерные цепочки ($\mu\text{-Chal}_n^{2-}$). В присутствии избытка галогенов образуются ди- и тетрагалогениды (ChalHal_2 , ChalHal_4), хорошо известные как лиганды в комплексах ме-

таллов III–VIII групп Периодической системы [7, 8]. Таким образом, состав реакционной среды и формирование в ней определенных потенциальных лигандов определяют два фактора — соотношение Chal и Hal в исходных средах и температура синтеза.

Сложные химические взаимодействия в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}$ относятся к типичному случаю синтеза по методу “возникающих” реагентов, где лиганды формируются в процессе синтеза. В этой системе были получены тиоселенохлориды составов $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ и $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$. Методами цианирования из них получены цианопроизводные соответственно $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4(4\text{-CNPy})_4$ и $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$. Известны структуры всех четырех комплексов, однако ни методом РСА поликристалла (для тиоселенохлоридов), ни РСА на монокристаллах (для цианопроизводных) не удалось полностью охарактеризовать эти соединения. В настоящей работе поставлена задача рассмотреть превращения в ряду этих близких по структуре комплексов с целью получения данных об электронном состоянии центрального атома осмия и природе лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I). При 100°C тетраоксид осмия реагирует с 22 %-м раствором Se в S_2Cl_2 с выделением газообразного SO_2 и образованием темно-коричневого мелкокристаллического диамагнитного порошка комплекса I, не содержащего кислорода. Соединение I имеет биядерную кластерную структуру (рисунок) [9], в которой атомы осмия связаны мостиковыми фраг-

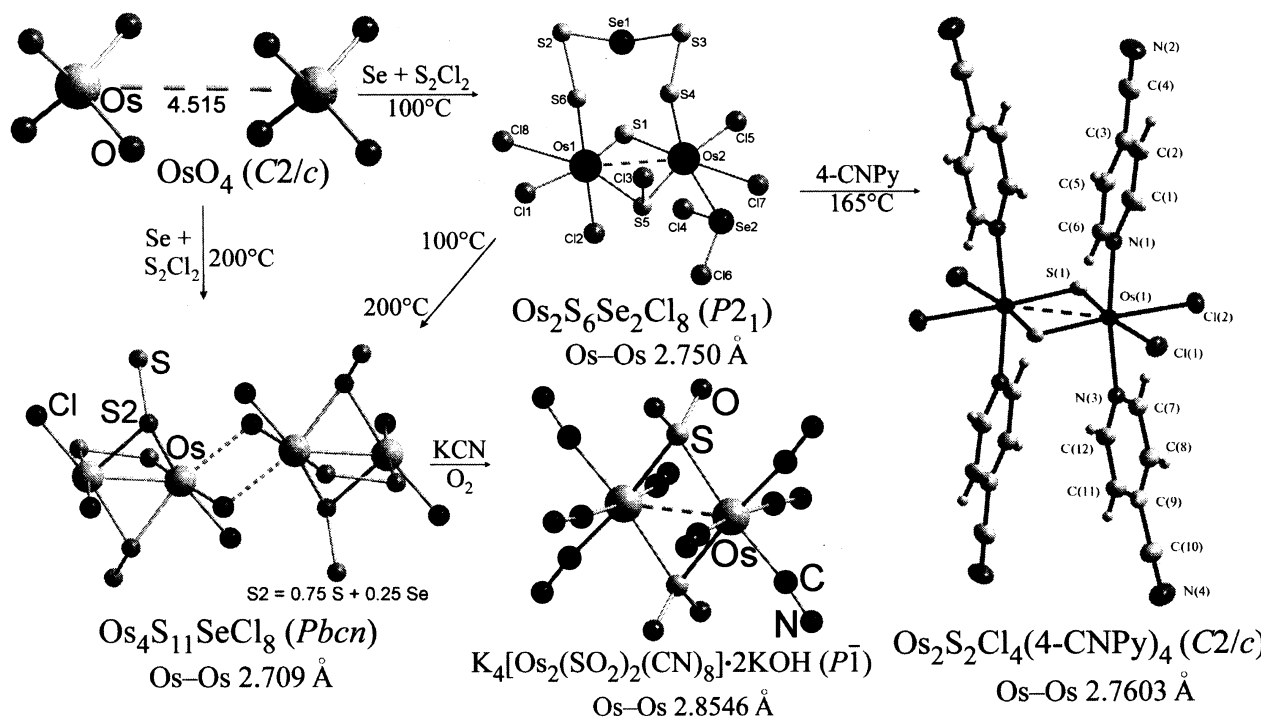


Схема химических превращений в системе $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$.

ментами $\mu\text{-S}$ и $\mu\text{-SCl}$, лежащими в экваториальной плоскости, там же расположены и четыре иона хлора. Шестикоординационное окружение атомов осмия дополняют находящиеся в аксиальном положении ион хлора, нейтральный лиганд SeCl_2 и своеобразное “коромысло” — пятичленная цепочка $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Расстояние между атомами осмия равно 2.75 Å, что свидетельствует о наличии связи Os—Os.

Реакция образования комплекса I сопровождается снижением степени окисления осмия, установить которую не позволяет сложный состав соединения. Ранее в халькогенгалогенидных средах с избытком галогена были получены комплексы $[\text{ChalHal}_3]_2[\text{OsHal}_6]$, где Os(IV) [1, 10]. Однако известны и соединения с промежуточными степенями окисления осмия, полученные в реакциях OsO_4 с хлорсодержащими реагентами [1]. При синтезе соединения I сера и селен претерпевают следующие процессы: окисления — $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^{+4}\text{O}_2$, $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{+2}\text{Cl}_2$, восстановления — $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^{2-}$, $\text{S}^{+1}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}^0$ и полимеризации — $\text{S}^{2-} + \text{S}(\text{Se}) \rightarrow \text{S}_n(\text{Se})^{2-}$.

ИК-спектр многоатомного несимметричного соединения I сложен, однако, используя фраг-

ментарный подход, удается: вычленив набор частот, характерный для координированного лиганда SeCl_2 ($\nu_s(\text{Se-Cl})$ — 407 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Se-Cl})$ — 389 cm^{-1} , $\delta(\text{Cl-Se-Cl})$ — 147 cm^{-1}) в комплексах $\text{PdCl}_2(\text{SeCl}_2)_2$ и $\text{PtCl}_4(\text{SeCl}_2)_2$ [11]; отнести частоты 465, 438 cm^{-1} к мостиковому фрагменту $\mu\text{-S}^{2-}$ [1]; слабые частоты 358, 345 cm^{-1} лежат в области колебаний S—Se в молекуле S_4Se_4 [12] и их можно отнести к фрагменту $\mu\text{-S}_4\text{Se}$. Частота 321 cm^{-1} характерна для валентных колебаний Os—Cl в комплексах осмия [13], а 227 cm^{-1} — для валентных колебаний Os—Se [14].

$\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II). При нагревании тетраоксида осмия в 22 %-м растворе Se в S_2Cl_2 до 200 °C с выделением газообразного SO_2 образуется черный диамагнитный порошок комплекса II. Он является линейным полимером (рисунок) [15], состоящим из биядерных кластерных молекул, в которых атомы осмия связаны посредством двух мостиков $\mu\text{-}(>\text{S}(\text{Se})=\text{S})$ в экваториальной плоскости и фрагментом $\mu\text{-}(\text{—S—S—})$, находящемся в аксиальном положении. Шестикоординационное окружение атома осмия дополняется двумя ионами хлора (Os—Cl 2.385 и 2.469 Å). За счет связи с третьим ионом хлора из соседней моле-

кулы (Os–Cl 2.541 Å) формируется полимерная структура комплекса II. Расстояние Os–Os 2.708 Å свидетельствует о наличии одинарной связи металл–металл.

Несмотря на сложность ИК-спектра комплекса II сходная с комплексом I структура остова позволяет сравнивать спектры этих соединений и облегчает отнесение колебаний. Так, полосы поглощения 547 и 583 см⁻¹, отсутствующие в ИК-спектре соединения I и близкие по значению к колебаниям S–S в дисульфидном анионе μ-S₂²⁻, можно отнести к фрагментам μ-(–S–S–) и μ-(>S=S). Вместе с тем отсутствие в спектре набора частот для фрагмента SeCl₂ подтверждает правильность такого отнесения. Полосы 400 и 380 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям связи Os–S, близким по значению к хромофору OsS₆ [14]; 327, 275 см⁻¹ — к валентным колебаниям связи Os–Cl в хлорокомплексах осмия [13].

С повышением температуры синтеза со 100 до 200 °C в среде S₂Cl₂–Se происходят превращения комплекса I: в нем увеличивается содержание халькогена (в соединении II соотношение Chal : Cl = 1.5, в I — 1.0), что связано с появлением элементарной серы в реакционном расплаве за счет термораспада монохлорида серы и образования полисульфидов. Изменяется также лигандное окружение: пятичленный халькогенидный цепочечный лиганд распадается μ-S₄Se → μ-(–S–S–), относительно слабосвязанный нейтральный лиганд SeCl₂ отщепляется, мостиковые сульфидные фрагменты μ-S и μ-S–Cl превращаются в дисульфидные μ-(>S=S) или тиоселенидные μ-(>Se=S). При этом в соединении II остается кластерный остов [Os(μ-S)₂Os]. Таким образом, в реакционной среде S₂Cl₂–Se при 100 °C формируется своеобразный “прекурсор” — Os₂Chal₈Cl₈, который при дальнейшем нагревании до 200 °C образует продукт Os₄Chal₁₂Cl₈, сохраняющий основную кластерную структуру [Os(μ-S)₂Os] с длиной связи Os–Os 2.7 Å.

Os₂S₂Cl₄(4-CNPy)₄ (III). При взаимодействии с 4-цианопиридином (4-CNPy) при 165 °C порошок комплекса I превращается в темно-зеленые кристаллы комплекса III (рисунок). Соединение III имеет биядерную структуру [9], в которой два атома осмия связаны двумя μ-S²⁻ мостиками, лежащими в экваториальной плоскости. Около каждого атома осмия имеются также: в

цис-положении два иона хлора и в транс-положении две молекулы 4-CNPy, которые координируются к атому осмия через атомы азота пиридинового кольца. Расстояние между атомами осмия равно 2.76 Å, что свидетельствует о наличии одинарной связи Os–Os и сохранении целостности кластерного остова [Os(μ-S)₂Os]. Это химическое превращение сопровождается вытеснением молекулами 4-CNPy из координационной сферы атомов осмия комплекса I халькогенсодержащих лигандов: молекулы SeCl₂ и “кормысла” μ-S₄Se, а также одного иона хлора. Последнее противоречит правилу замены, к тому же в соединении I длина связи Os–Cl_{транс} 2.343 Å, то есть короче, чем Os–Cl_{цис} — 2.493 и 2.543 Å.

K₆Os₂S₂O₆(CN)₈ (IV). Нагревание порошка комплекса II в растворе KCN превращает его в коричневые кристаллы комплекса IV. Последний имеет биядерное молекулярное строение с двумя мостиковыми SO₂-группами [16]. Расстояние между атомами осмия (2.85 Å) длиннее связи Os–Os в металле, что свидетельствует об отсутствии этой связи в комплексе IV. По четыре CN-группы связаны с каждым из атомов осмия через атомы углерода (Os–C 2.0 Å). Два атома серы дополняют координационное окружение осмия до шести. Четыре атома кислорода (из шести) расположены около атомов серы в пределах длины связи S–O (1.43 Å); остальные два атома не входят во внутреннюю сферу комплекса и могут принадлежать сольватированным молекулам воды или гидроксида калия. Исследования замещения ионов калия (O–K) определили, что четыре атома калия являются внешнесферными катионами, а остальные два, которые не входят в сферу комплекса IV, принадлежат молекулам KOH. При таком распределении ионов калия заряд аниона [Os₂(SO₂)₂(CN)₈]ⁿ⁻ равен четырем и комплекс IV имеет вид K₄[Os₂(SO₂)₂(CN)₈]ⁿ⁻·2KOH.

Химическое превращение комплекса II в комплекс IV происходит путем замещения мостиковых лигандов μ-(–S–S–) и ионов хлора на ионы цианида, а также окисления мостиковых лигандов μ-(>S=S) и μ-(>Se=S) до μ-SO₂. Здесь также сохраняется центральный металлхалькогенидный фрагмент [Os(μ-S)₂Os], с той лишь разницей, что условия способствуют окислению мостиковых атомов серы до SO₂ без сохранения связи металл–металл.

Как было сказано выше, с помощью РСА в ряду этих близких по структуре комплексов I–IV, за исключением соединения III, не удалось полностью охарактеризовать электронное состояние центрального атома осмия, заряды лигандов и характер их координации, а ведь они взаимозависимы. Для получения дополнительной информации, характеризующей природу лигандов в комплексах I–IV, расчетными методами B3LYP, B3PW91 и MP2 [17] были рассчитаны структуры и эффективные заряды на атомах соединений.

В комплексе I, где атомы осмия находятся в шестикоординационном неравноценном окружении, есть неопределенность со степенью окисления осмия и установлением природы лигандов. Так, если около атома Os1 (рисунок) находится шесть отрицательно заряженных лигандов, то это однозначно определяет его состояние как Os^{VI}. Около атома Os2 — пять отрицательно заряженных лигандов, что формально соответствует состоянию Os^V. Трудно объяснить разновалентность двух атомов осмия в этом соединении, имеющем связь Os–Os. Необычным, неизвестным ранее для комплексов является фрагмент μ -SCl, в котором расстояние S–Cl превышает длину связи 2.0–2.07 Å в соединениях серы с хлором, а также сумму ковалентных радиусов серы и хлора. Вместе с тем известны комплексы Re₃S₇Hal₇ (где Hal — Cl, Br) [2, 18], в которых ионы галогенидов расположены в углублении, образованном тремя атомами серы. Подобную “удобную” позицию для размещения иона Cl[–] образуют атомы S6, Se1 и S4 из пятичленной цепи лиганда S₄Se (рисунок), где атомы халькогенов расположены под углами ~90° и образуют “углубление” над экваториальной плоскостью, в котором и располагается Cl[–], по-видимому, слабосвязанный с атомом серы из мостика. Если это предположение верно, то тогда оба атома осмия находятся в состоянии Os^{VI}. Не совсем ясно также и состояние “кормысла” μ -S₄Se. Если этот фрагмент — нейтральный лиганд, то имеем Os^V и Os^{IV} соответственно.

Для комплекса I были рассчитаны несколько вариантов структур с различным размещением атомов хлора. Оптимальным оказался вариант экспериментальной структуры (рисунок), для которой рассчитали эффективные заряды на атомах. Для осмия они близки (–0.95 и –1.09 e),

что свидетельствует об однотипности атомов металла. Положительные заряды на атомах селена вызваны переносом электронной плотности на соседние атомы серы (фрагмент S₄Se) или хлора и осмия (фрагмент SeCl₂). В последнем случае перенос Se → Cl особенно ощутим и на селене имеется положительный заряд +0.75 e, тогда как перенос Se → S повышает заряд на селене всего до +0.25 e.

Величина эффективного заряда на атомах хлора для фрагмента SeCl₂ составляет –0.16 и –0.17 e и превышает таковую (–0.12 и –0.14 e) в связях Os–Cl. Эффективные заряды в свободной молекуле SeCl₂ равны +0.36 e для селена и –0.18 e для хлора. При координации заряд на селене резко возрастает, так как электронная плотность переносится с этого атома, а состояние атомов хлора изменяется мало.

Эффективные заряды на атомах серы во фрагментах μ -S и μ -SCl высоки — +0.61 и +0.62 e соответственно. И если фрагмент μ -S^{2–} однозначно характеризуется как сульфидный анион, то практически равный ему по эффективному заряду атом серы во фрагменте μ -SCl также, предположительно, позволяет рассматривать его как сульфидный, а атом Cl3 — как анион Cl[–]. Хотя эффективные заряды на атомах серы во фрагменте S₄Se почти в два раза ниже — +0.36 e, вряд ли его следует рассматривать как нейтральный, так как в комплексе III заряд на однозначно сульфидных атомах серы равен +0.31 e. Таким образом, оба атома осмия находятся в этом соединении в состоянии Os^{VI} и комплекс можно представить в виде [Os₂S₆Se₂Cl₇]⁺Cl[–].

Нет полной определенности со степенью окисления осмия и в комплексе II, где по два отрицательных заряда несут ионы хлора и анионы μ -(>S=S)^{2–} (или μ -(>S=S)^{2–} и μ -(>Se=S)^{2–}) (рисунок). При нулевом заряде гантели μ -(-S-S-) имеем Os^{IV}, если же это дисульфидный анион μ -S₂^{2–}, то Os^V. К сожалению, расчетов структуры и эффективных зарядов на атомах для комплекса II провести не удалось, поэтому состояние осмия в этом комплексе принято условно как Os^V.

При обработке металл-халькогенидных кластеров I и II цианидсодержащими реагентами происходит замена лигандов с сохранением кластерной структуры комплекса. При этом, как известно, цианид-ион замещает все лиганды, а циано-

пиридин действует избирательно, вытесняя только халькогенсодержащие лиганды и сохраняя галогениды в составе комплекса.

Однако при синтезе соединения III молекула 4-цианопиридина вытеснила ион хлора (Cl^-) из внутренней сферы комплекса I, при сохранении кластерного остова $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$ с длиной связи Os-Os 2.70 Å. Степень окисления осмия в комплексе III, где оба атома металла находятся в равноценном окружении двух ионов хлора, двух анионов $\mu\text{-S}^{2-}$ и двух нейтральных лигандов 4-CNPy, однозначно устанавливается как Os^{IV} . Такая замена может быть результатом внутрисферных превращений, вызванных изменением электронного состояния атома осмия ($\text{Os}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Os}^{\text{IV}}$), и *транс*-влиянием молекулы 4-CNPy. Расчеты показали участие дисперсионного взаимодействия пиридиновых колец в формировании структуры комплекса III. Заряд на атомах осмия $-0.21 e$, что намного ниже, чем в комплексе I ($-1.09 e$), где Os^{VI} . Заряд на однозначно сульфидных атомах серы равен $+0.31 e$.

В комплексе IV при Os^{II} заряд лиганда SO_2 должен быть равен нулю, а при Os^{IV} — это фрагмент SO_2^{2-} . Рассчитаны структуры и эффективные заряды атомов для вариантов соединения IV с анионами $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{2-}$, $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{4-}$ и $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{6-}$. Вариант аниона $[\text{Os}_2(\text{SO}_2)_2(\text{CN})_8]^{4-}$ с расстоянием Os-Os 3.00 Å, с учетом того, что метод B3LYP переоценивает межатомные расстояния, дает наилучшее совпадение с экспериментальной структурой. Высокий положительный заряд $+0.88 e$ на атомах серы является результатом влияния атомов кислорода, так как окисление комплекса II в реакции синтеза произошло за счет атомов серы, не изменивших все же своего мостикового положения. Расстояние Os-S равно 2.26 Å, что существенно ниже суммы ковалентных радиусов атомов (2.49 Å). Заряд на атомах осмия составляет $-0.37 e$, что близко к величине заряда $-0.21 e$ на атомах осмия в комплексе III при Os^{IV} .

Таким образом, рассмотрен ряд родственных соединений — комплексов I–IV, где комплекс I является “прекурсором”, формирующим кластерный остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$, общий для всех соединений ряда. Химические взаимодействия рассмотрены с учетом состава реакционной среды и донорных свойств лигандов, усиливающих

ся в ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Расчет структур и эффективных зарядов на атомах позволил пролить свет на особенности координации лигандов и установить степень окисления центрального атома в ряду комплексов I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

Автор благодарит З.А.Фокину, А.А.Фокина, П.Ю.Демченко, Ю.В.Миронова, Л.Б.Харькову за помощь в работе.

РЕЗЮМЕ. Вивчено хімічні перетворення у системі $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$ та одержано споріднені комплексні сполуки — тіоселенохлориди складів $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) та $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II), з яких методами ціанування синтезовано ціанопохідні $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{(4-CNPy)}_4$ (III) та $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV) відповідно. Комплекс I є “прекурсором”, який формує загальний для всіх сполук ряду кластерний остов $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$. Хімічні взаємодії розглянуто з урахуванням складу реакційного середовища та донорних властивостей лігандів, що посилюються у ряду $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Розрахунок структур та ефективних зарядів на атомах дозволив пояснити особливості координації лігандів та встановити ступінь окислення центрального атома у ряду комплексів I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

SUMMARY. The paper considers chemical transformations in the system $\text{OsO}_4\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se—KCN—4-CNPy}$, were a number of related complex compounds: thioselenochlorides of the compositions $\text{Os}_2\text{S}_6\text{Se}_2\text{Cl}_8$ (I) and $\text{Os}_4\text{S}_{11}\text{SeCl}_8$ (II) have been obtained, and the cyano derivatives $\text{Os}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{(4-CNPy)}_4$ (III) and $\text{K}_6\text{Os}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{CN})_8$ (IV), respectively, have been obtained from them by cyanation methods. The complex I is a “precursor” which forms a cluster skeleton $[\text{Os}(\mu\text{-S})_2\text{Os}]$, which is common to all compounds of the series. Chemical interactions have been considered with allowance for the composition of the reaction medium and the donor properties of ligands, which are enhanced in the order $\text{S} < 4\text{-CNPy} < \text{Cl} < \text{CN}$. Calculations of structures and effective atomic charges allowed us to shed light on the peculiarities of the coordination of ligands and to determine the degree of oxidation of the central atom in the series of complexes I–IV: Os^{VI} , Os^{V} , Os^{IV} , Os^{IV} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пехньо В.И., Фокина З.А., Волков С.В // Журн. неорганич. химии. -1988. -33, № 5. -С. 1214—1219.
2. Асланов Л.А., Волков С.В., Колесниченко В.Л. и др. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 7. -С. 675—677.
3. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -26, № 7. -С. 516—520.

4. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
5. Рыбаков В.Б., Волков С.В., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
6. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -Р. 1—19.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2541—2548.
8. Троянов С.И., Рыбаков В.Б., Фокина З.А. // Там же. -1994. -**39**, № 3. -С. 370—373.
9. Волков С.В., Гладышевский Р.Е., Миронов Ю.В. и др. // Кординац. химия. -2012. -**38**, № 3. -С. 179—184.
10. Волков С.В., Фокина З.А., Пехньо В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 15—18.
11. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoschenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**, № 4-5. -Р. 776—785.
12. Giolando D.M., Papavassiliou M., Pickardt J. et al. // Inorg. Chem. -1988. -**27**, № 15. -Р. 2596—2600.
13. Kelly D.A., Good M.L. // Spectrochim. acta. -1972. -**28A**, № 8. -Р. 1529—1536.
14. Cristiani F., Devillanova F.A., Diaz A., Verani G. // Spectrochim. acta. -1983. -**39A**, №11. -Р. 955—957.
15. Volkov S.V., Gladyshevskii R.E., Demchenko P.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**. -Р. 191—196.
16. Yanko O.G., Kharkova L.B., Pekhnyo V.I. et al. // Acta Cryst. -2005. -**E61**. -Р. i211—i212.
17. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**. -Р. 4520—4522.
18. Тимоценко Н.И., Колесниченко В.Л., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1990. -**16**, № 8. -С. 1062—1066.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.03.2013