

**В.В.Субботин, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко, Л.Б.Харькова, С.В.Волков,
Р.Е.Гладышевский, А.С.Николенко**

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ Re—Se—Hal (Hal — Cl, Br)

Изучены закономерности комплексообразования в системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ в температурном интервале 100—200 °С. Получен ряд молекулярных ионных комплексов рения: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). Два последних соединения построены из ионных пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Hal — Cl, Br), в основе катиона — треугольное кластерное ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})]$ с одинарными связями Re—Re (~2.75 Å). Соединение ReSe_4Cl_6 можно представить как $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, с анионом октаэдрического строения и квадратным катионом. Методом спектроскопии КРС показано наличие связей Re—Se, Re—Hal, Se—Se в исследованных комплексах.

Ключевые слова: рений, селен, хлор, бром, жидкофазный и твердофазный методы синтеза, селеногалогенидные комплексы, треугольное кластерное ядро.

ВВЕДЕНИЕ. Синтез халькогенгалогенидов рения в системах, содержащих рений, селен, хлор или бром, приводит к образованию порядка 18 селеногалогенидов рения, представляющих собой простые, координационные и кластерные соединения (табл. 1). Большинство из них получают твердофазным синтезом. Так, при взаимодействии тригалогенидов рения с селеном получены селеногалогениды состава ReSeHal_2 (Hal — Cl, Br) неизвестного строения [1]. Взаимодействием тетраоксида и пентаоксида рения с тетрахлоридом селена в среде хлористого тионила при температурах 20—75 °С синтезированы соединения $\text{ReSe}_2\text{Cl}_{12}$ и $\text{Re}_2\text{SeCl}_{12}$ [2], которые являются соответственно моноядерным $(\text{SeCl}_3)_2^+[\text{ReCl}_6]^{2-}$ [3] и биядерным $(\text{SeCl}_3)^+[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$ селенохлоридными комплексами рения. Еще один моноядерный комплекс рения с октаэдрическим анионом $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и квадратным катионом Se_4^{2+} получен твердофазным взаимодействием тетраоксида рения с тетрахлоридом селена и элементарным селеном при температуре 210 °С [4].

В работе авторов [5] описано получение селеногалогенидов общего состава $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Hal}_7$, которые являются трехядерными кластерными комплексами строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+\text{Hal}^-$ (Hal — Cl, Br). Синтезы проводились исходя из тетрагалогенидов рения, тетрагалогенидов селена и элементарного селена при температуре 220—280 °С.

Нагреванием в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах тщательно измельченных и перемешанных смесей пентахлорида рения, элементарных рения и селена, а для бромидных систем — элементарных рения, селена и брома, в широком диапазоне температур и мольных соотношений исходных компонентов получен ряд шестиядерных кластерных селеногалогенидов рения общей формулы $\text{Re}_6\text{Se}_{4+q}\text{Hal}_{10-2q}$ ($q=0-4$) [6–13]. Как общую закономерность можно отметить, что повышение температуры синтеза (780—1120 °С) приводит к замещению все большего числа атомов галогена на селен. Отличительной особенностью взаимодействия в этих системах является весьма низкая скорость реакции, лимитированная диффузией в твердом теле. Состав продуктов реакции определяется соотношением компонентов и температурой. Синтезы такого рода являются вполне прогнозируемыми в отношении конечного продукта. Соединения, образующиеся в описываемых системах, содержат рений в низкой степени окисления +3 и являются шестиядерными кластерными селеногалогенидами, как правило, полимерного строения $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Se})_{8-q}(\mu_3\text{-Hal})_q]\text{Hal}_{q+2}$. Этим объясняется их высокая термическая и химическая устойчивость.

Также твердофазным синтезом при обменном взаимодействии трибромиды рения с селеном свинца при 550 °С получен первый пример

биооктаэдрического [Re₉] (из трех Re₃-кластеров) конденсированного кластера [Re₉Se₁₁Br₆]²⁻ [14].

Из 25 реакций, приведенных в табл. 1, только 5 проходят в жидкой среде. О преимуществах и недостатках жидкофазного метода синтеза халькогенгалогенидов металлов, по сравнению с твердофазным, мы писали ранее [15]. В этой работе представлены результаты по исследованию комплексообразования рения в жидких неводных средах галогенидов селена.

Т а б л и ц а 1

Методы и условия получения известных селеногалогенидов рения

Соединение	Методы получения, условия	Литература
ReSeCl ₂	ReCl ₃ +Se	[1]
	ReSe ₂ +Cl ₂ , 480–500 °C	[6]
ReSeBr ₂	ReBr ₃ +Se	[1]
ReSe ₂ Cl ₁₂	ReCl ₅ +SeCl ₄ , 20 °C (SOCl ₂)	[2]
	ReCl ₄ +SeCl ₄ , 75 °C (SOCl ₂)	
Re ₂ SeCl ₁₂	ReCl ₄ +SeCl ₄ , 75 °C (SOCl ₂)	[2]
ReSe ₄ Cl ₆	ReCl ₄ +Se+SeCl ₄ , 210 °C	[4]
Re ₃ Se ₇ Cl ₇	ReCl ₄ +Se+SeCl ₄ , 230–280 °C	[5]
	Re ₃ Se ₇ Br ₇ +Se ₂ Cl ₂	
Re ₃ Se ₇ Br ₇	ReBr ₄ +Se+Se ₂ Br ₂ , 220 °C	[5]
	ReBr ₄ +Se+SeBr ₄ , 250 °C (SiBr ₄)	
Re ₆ Se ₄ Cl ₁₀	ReCl ₃ +ReSe ₂ , 700–720 °C	[6]
	ReCl ₅ +ReSe ₂ +Re, 640–720 °C	[7]
	ReCl ₅ +Re+Se, 780 °C	[8]
Re ₆ Se ₅ Cl ₈	ReCl ₅ +Re+Se, 800 °C	[8]
Re ₆ Se ₆ Cl ₆	ReCl ₅ +Re+Se, 850 °C	[8]
Re ₆ Se ₇ Cl ₄	ReCl ₅ +Re+Se, 950 °C	[9]
Re ₆ Se ₈ Cl ₂	ReCl ₅ +Re+Se, 1000–1100 °C	[10]
Re ₆ Se ₄ Br ₁₀	ReSe ₂ +Br ₂ , 580–650 °C	[11]
	ReSe ₂ +ReBr ₃ , 700–720 °C	[6]
Re ₆ Se ₅ Br ₈	Re+Se+Br ₂ , 800 °C	[12]
Re ₆ Se ₆ Br ₆	Re+Se+Br ₂ , 850 °C	[12]
Re ₆ Se ₇ Br ₄	Re+Se+Br ₂ , 950 °C	[8]
Re ₆ Se ₈ Br ₂	Re+Se+Br ₂ , 1080–1120 °C	[13]
[Re ₉ Se ₁₁ Br ₆] ²⁻	Re ₃ Br ₃ +PbSe, 550 °C	[14]

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходного соединения рения использовали высший оксид Re₂O₇. Изучали его взаимодействие с селенохлоридными и селенобромидными средами: Se₂Cl₂, S₂Cl₂+Se₂Cl₂, Se₂Br₂,

растворами Se в Se₂Cl₂, Se в Se₂Br₂, S в Se₂Br₂.

К 0.5–1 г оксида рения (VII) в Г-образных стеклянных реакторах добавляли 5–10 мл селеногалогенидной среды. Реакционные смеси нагревали в нижних частях открытых, защищенных от влаги реакторов при температуре 80–90 °C в течение 120 ч для максимального удаления из сред газообразных продуктов реакций. Затем запаянные реакторы нагревали еще 180 ч при 100 или 200 °C при периодическом встряхивании реакционных смесей. По окончании синтезов твердые продукты отделяли от жидкой фазы декантацией, сливая жидкий маточник в верхнюю часть реактора. Затем часть реактора, в которой была жидкость, замораживали в жидком азоте во избежание взрыва реактора при его вскрытии. Образовавшиеся твердые продукты промывали CCl₄ и сушили в вакууме.

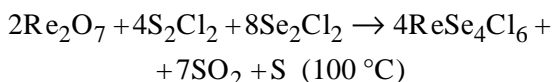
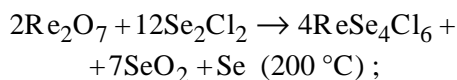
Элементный анализ соединений проводили на рентгенофлюоресцентном спектрометре Elva X Light, а рентгеноструктурный анализ — методом Ритвельда (программа FullProf.2k [16]), используя массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений от поликристаллических образцов, полученных на дифрактометре STOE STADI P [17]. Для визуализации структур применяли программу DIAMOND [18].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD-детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм при мощности излучения около 0.1 мВт.

В системах Re₂O₇–Se₂Cl₂, Re₂O₇–Se–Se₂Cl₂, Re₂O₇–Se–Se₂Br₂ при 100 °C и Re₂O₇–Se–Se₂Cl₂ при 200 °C образование твердых продуктов взаимодействия не зафиксировано, в системах Re₂O₇–Se₂Br₂ и Re₂O₇–S–Se₂Br₂ при 100 °C получены соответственно ReSe₂ и тиоселенобромид рения состава Re₂S₅Se₆Br₅, строение которого нам установить не удалось. В остальных шести случаях нами зафиксировано образование трех селеногалогенидов рения. Это уже известные в литературе комплексы, но они получены нами в жидких средах, при более низких температурах и из других исходных компонентов.

ReSe₄Cl₆. В системе Re₂O₇–Se₂Cl₂ при 200

°C и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$ при 100 °C в соответствии со схемами реакций:



образуется селенохлорид рения ReSe_4Cl_6 , который, согласно данным элементного (найденно, %: Re – 27.84, Se – 43.47, Cl – 28.69; для ReSe_4Cl_6 рассчитано, %: Re – 26.05, Se – 44.19, Cl – 29.76) и рентгеноструктурного (собственный структурный тип, $Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å, $R_1=5.06\%$) анализов представляет собой мооядерный комплекс рения (IV) с октаэдрическим анионом $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и квадратным катионом Se_4^{2+} (рис. 1), аналогичный описанному ранее в работе [4].

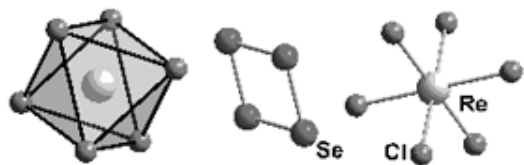
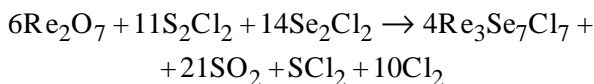


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ (второй анион показан в виде октаэдра $[\text{ReCl}_6]$).

По сравнению с указанной работой в среде $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$ нам удалось понизить температуру синтеза до 100 °C и получить данный комплекс в жидкой среде из оксида рения (VII) вместо твердофазного взаимодействия $\text{ReCl}_4\text{—SeCl}_4\text{—Se}$. Длины связей Re–Cl и Se–Se в комплексе $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ приведены в табл. 2.

$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$. В системе $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S}_2\text{Cl}_2\text{—Se}_2\text{Cl}_2$ при 200 °C в соответствии со схемой реакции:



нами получен селенохлорид рения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$, который, согласно данным элементного (найденно, %: Re – 41.24, Se – 40.57, Cl – 18.19; для $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ рассчитано, %: Re – 41.09, Se – 40.66, Cl – 18.25) и рентгеноструктурного (собственный структурный тип, $Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) анализов представляет собой трехъядерный ионный кластерный комплекс строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$ (рис. 2), аналогичный

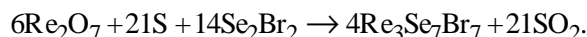
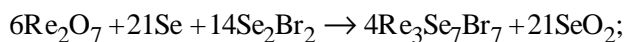
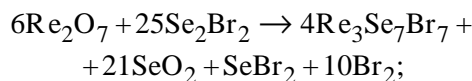
Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния в структурах селеногалогенидов рения

d , Å	$\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6]^+\text{Cl}^-$	$[\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_6]^+\text{Br}^-$
Re–Re	—	2.740–2.755	2.737–2.754
Re–Hal	2.29–2.32	2.40–2.42	2.45–2.63
Re–Se	—	2.50–2.60	2.45–2.71
Re– μ_3 -Se	—	2.45	2.633
Se–Se _{сред}	2.28	2.32	2.35

описанному в работе [5]. При синтезе этого комплекса нам удалось понизить температуру синтеза с 230–280 до 200 °C и получить его в жидкой среде $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Se}_2\text{Cl}_2$ из оксида рения (VII) вместо твердофазного взаимодействия $\text{ReCl}_4\text{—SeCl}_4\text{—Se}$. В табл. 2 приведены длины связей Re–Re, Re–Cl, Re–Se, Se–Se в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$.

$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$. Селенобромид рения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ образуется в трех системах: $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—Se—Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{Re}_2\text{O}_7\text{—S—Se}_2\text{Br}_2$ при температуре 200 °C согласно реакций:



По данным элементного (найденно, %: Re – 33.07, Se – 33.34, Br – 33.59; для $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ рассчитано, %: Re – 33.44, Se – 33.08, Br – 33.48) и рентгеноструктурного (структурный тип $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$, $Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å, $R_1=5.00\%$) анализов он также представляет собой

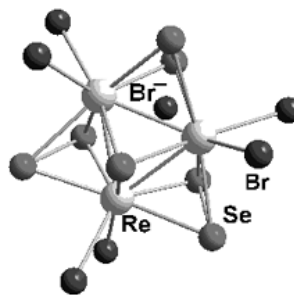


Рис. 2. Строение молекулы трехъядерных кластерных селеногалогенидов рения ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Hal}_7$) на примере соединения $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$.

трехъядерный ионный кластерный комплекс строения $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^+ \text{Br}^-$ (рис. 2), аналогичный полученному в работе [5].

Применение жидких сред позволило проводить синтезы при 200 вместо 220–250 °С из исходного Re_2O_7 вместо $\text{ReBr}_4\text{-Se-Se}_2\text{Br}_2$ и $\text{ReBr}_4\text{-Se-SeBr}_4$. Длины связей Re-Re , Re-Br , Re-Se , Se-Se в комплексе $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ приведены в табл. 2.

Интерпретируя спектры КРС полученных комплексов (табл. 3), мы линии средней силы 185 и 187 см^{-1} отнесли к колебаниям связи Re-Re в кластерных селенохлориде и селенобромиде соответственно. Колебаниям связей Re-Hal соответствуют линии 345_{ср} и 350_{ср} см^{-1} в селенохлоридах и 220_{ос} см^{-1} — в селенобромиде рения. Очень сильные линии 300 и 310 см^{-1} ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$) и 303, 319 см^{-1} ($\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$) отнесены нами к колебаниям связей Se-Se в мостиковых лигандах $\mu\text{-Se}_2^{2-}$ кластерных селеногалогенидов рения. Колебаниям же связей Se-Se в кольцевом катионе Se_4^{2+} соответствуют линии 237_{ос} и 256_с см^{-1} . Колебания связей Re-Se в кластерах зафиксированы при 240_{ср} и 250_{ср} см^{-1} для селенохлорида и 234_с, 258_с см^{-1} — для селенобромида.

Т а б л и ц а 3

Отнесение линий в спектрах КРС селеногалогенидных соединений рения

Вид колебания	Частота колебания		
	ReSe_4Cl_6	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$	$\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$
$\nu \text{ Re-Re}$		185 _{ср}	187 _{ср}
$\nu \text{ Re-Hal}$	345 _{ср}	350 _{ср}	220 _{ос}
$\delta \text{ Re-Hal}$	115 _{сл} , 143 _{ср}		
$\nu \text{ Se-Se}$	237 _{ос} , 256 _с		
$\nu \mu\text{-Se}_2^{2-}$		300 _{ос} , 310 _{ос}	303 _{ос} , 319 _{ос}
$\nu \text{ Re-Se}$		240 _{ср} , 250 _{ср}	234 _с , 258 _с

Таким образом, изучение комплексобразования в жидких селеногалогенидных средах позволило при более низких температурах (по сравнению с литературными данными) и с высоким выходом получить три селеногалогенидных комплекса рения: $\text{Se}_4[\text{ReCl}_6]$, $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ и $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$. Повышение температуры синтеза от 100 до 200 °С приводит к образованию трехъядерных кластерных соединений.

РЕЗЮМЕ. Вивчено закономірності комплексоутворення у системах $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-S}_2\text{Cl}_2\text{-Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se-Se}_2\text{Br}_2$ і $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-S-Se}_2\text{Br}_2$ у температурному інтервалі 100–200 °С. Одержано ряд молекулярних іонних комплексів ренію: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å) і $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). Дві останні сполуки побудовані з іонних пар $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$), в основі катіону — трикутне кластерне ядро $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})]$ з одинарними зв'язками Re-Re (~2.75 Å). Сполуку ReSe_4Cl_6 можна подати у вигляді $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$, з аніоном октаедричної будови і квадратним катіоном. Методом спектроскопії КРС показано наявність зв'язків Re-Se , Re-Hal , Se-Se у досліджуваних комплексах.

Ключові слова: реній, селен, хлор, бром, рідкофазний і твердофазний методи синтезу, селеногалогенидні комплекси, трикутне кластерне ядро.

SUMMARY. The regularities of complex formation in the systems $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-S}_2\text{Cl}_2\text{-Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se}_2\text{Br}_2$, $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-Se-Se}_2\text{Br}_2$ and $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-S-Se}_2\text{Br}_2$ have been studied in a temperature range of 100–200 °C in liquid selenohalide media with the formation of a number of molecular ionic complexes: ReSe_4Cl_6 ($Z=4$, $Pccn$, $a=10.5800(4)$, $b=10.9108(4)$, $c=10.1497(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Cl}_7$ ($Z=4$, $Pbcm$, $a=11.811(4)$, $b=14.185(6)$, $c=10.176(5)$ Å), $\text{Re}_3\text{Se}_7\text{Br}_7$ ($Z=4$, $P31c$, $a=9.4793(3)$, $c=23.7974(7)$ Å). The two last compounds are composed of $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)_3\text{Hal}_6]^+ \text{Hal}^-$ ion pairs ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$); in the base of cation is a triangular nuclear cluster cycle $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-Se})]$ with Re-Re single bonds (~2.75 Å). The compound ReSe_4Cl_6 may be represented as $\text{Se}_4^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ with anion of octahedral structure and square cation. The presence of Re-Se , Re-Hal , Se-Se bonds in the investigated complexes has been shown by Raman spectroscopy.

Keywords: rhenium, selenium, chlorine, bromine, liquid-phase and solid-phase synthesis, selenohalide complexes, triangular cluster nucleus.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубятникова Е.С., Федоров В.Е., Мажара А.П. // Тез. докл. 13 Всесоюз. научн. студ. конф. Химия (Новосибирск, апр. 1975 г.). -Новосибирск. -1975. -С. 11.
2. Тимощенко Н.И., Асланов Л.А., Рыбаков В.Б. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по кристаллохим. неорган. и координац. соединениям. -Черноголовка. -1989. -С. 146.
3. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Координац. химия. -1989. -15, № 11. -С. 1535—1539.

-
4. Beck J., Desgroseilliers A., Muller-Buschbaum K., Schlitt K.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* -2002. -**628**, № 5. -С. 1145—1151.
 5. Beck J., Muller-Buschbaum K. // *Ibid.* -1999. -**625**. -Р. 1212—1216.
 6. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У., Эренбург Б.Г. // *Журн. неорганической химии.* -1971. -**16**, № 11. -С. 3175—3177.
 7. Федоров В.Е., Мищенко А.В., Колесов Б.А. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* -1984. -№ 9. -С. 2159—2160.
 8. Leduc L., Perrin A., Sergent M. // *C. r. Acad. sci. Ser. 2.* -1983. -**296**, № 13. -Р. 961—963, 965—966.
 9. Yaghi O.M., Scott M.J., Holm R.H. // *Inorg. Chem.* -1992. -**31**, № 23. -Р. 4778—4784.
 10. Leduc L., Padiou J., Perrin A., Sergent M. // *J. Less-Common Metals.* -1983. -**95**, № 1. -Р. 73—80.
 11. Опаловский А.А., Федоров В.Е., Лобков Е.У. // *Журн. неорганической химии.* -1971. -**16**, № 6. -С. 1494—1496.
 12. Perrin A., Sergent M. // *New J. Chem.* -1988. -**12**, № 1. -Р. 337—341.
 13. Speziali N.L., Berger H., Leicht G. et al. // *Mater. Res. Bull.* -1988. -**23**, № 11. -Р. 1597—1604.
 14. Fedorov V.E., Elsegood M.R.J., Yarovoi S.S., Mironov Y.V. // *Chem. Commun.* -1998. -№ 17. -Р. 1861—1862.
 15. Янко О.Г., Харьковская Л.Б., Баранец С.А. и др. // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 11. -С. 61—67.
 16. Rodriguez-Carvajal J. // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* -2001. -**26**. -Р. 12—19.
 17. *STOE WinXPOW.* Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), 2010.
 18. Brandenburg K. *DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g.* -Crystal Impact, Bonn (Germany), 2011.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет
им. Ивана Франко
Институт физики полупроводников
им. В.Е.Лашкарёва НАН Украины, Киев

Поступила 03.12.2015