

УДК 54.022:546.161

СТРУКТУРА ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

© 2011 г. Ш. Ш. Набиев, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: nabiev@imp.kiae.ru

Поступила в редакцию 28.04.2011 г.

Проведен анализ структурных параметров простых и комплексных фторидов благородных газов в различных агрегатных состояниях. Приведены данные по молекулярной и кристаллической структуре соединений. Рассмотрены особенности строения простых, координационных, полимерных и клатратоподобных соединений фторидов криптона и ксенона.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Структура бинарных фторидов благородных газов

1.1. Краткая характеристика фторидов ксенона и криптона

1.2. Характер химических связей в бинарных фторидах Хе и Кг

1.3. Молекулярная структура бинарных фторидов Хе и Кг

1.4. Кристаллическая структура бинарных фторидов Хе и Кг

2. Структура комплексных фторидов Хе и Кг

2.1. Структура комплексных соединений ХеF₂ и КгF₂

2.2. Структура комплексных соединений ХеF₄

2.3. Структура комплексных соединений ХеF₆

3. Новые соединения фторидов благородных газов

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1962 г. реакционной способности благородных газов [1] и получение соединений этих элементов, считавшихся “химическими мертвецами”, необычайно вдохновили исследователей в различных областях науки и техники. В течение 10–15 лет появились сотни публикаций, десятки обзоров и монографий [2–6]¹, посвященных синтезу новых соединений благородных газов и исследованию их физико-химических и спектроскопических свойств. Достаточно полная библиография работ в области соединений благородных газов за этот период приведена в [8].

¹ Этот период стремительных и впечатляющих успехов химии благородных газов был в шутку и всерьез назван “кошмаром благородных газов” [7].

Фториды ксенона ХеF_n (n = 2, 4, 6) и криптона КгF₂ стали широко использоваться в фундаментальных и прикладных исследованиях в качестве фторокислителей [9] в низкотемпературном неорганическом синтезе [3–6, 10, 11], в синтезе фторорганических соединений [12], в процессах ионноплазменного травления полупроводниковых материалов [13], в качестве источников фтора для высокоэнергетических химических и эксимерных лазеров [14] и др. Исследование свойств фторидов благородных газов в неводных растворителях [15] позволили развить и уточнить ряд положений химии фтора, теории реакционной способности и комплексообразования [16, 17]. Результаты перечисленных работ проанализированы и опубликованы в ряде энциклопедий [18–20].

Начало третьего тысячелетия ознаменовалось резким подъемом интереса к фторидам благородных газов, который известный химик К.О. Кристи назвал “ренессансом химии благородных газов” [21]. Фториды благородных газов начинают использоваться в научной практике для получения высокочистых фторидов для оптических материалов, волоконной оптики, термостойких покрытий, фторполимеров с высокой устойчивостью к воздействию химических веществ и коррозии при температурах до 600 К [22]. Бинарные и комплексные фториды благородных газов начали применяться в различных областях нанотехнологий [23, 24] при получении биологически активных фторсодержащих производных фуллеренов, например C₆₀F₂₄ [25], а также новых углеродных структур и их производных – графена [26], графана [27] и фторграфена [28]. Дифторид ксенона успешно применяется в технологии высокоселективного газофазного травления кремния и других материалов для микроэлектромеханических систем (технология MEMS) [29]. В области химии и технологии фтора использование фторидов благородных газов позволило синтези-

Таблица 1. Физико-химические свойства бинарных фторидов ксенона и криптона [4, 5]*

Свойство	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆	KrF ₂
CAS, номер	13709-36-9	13709-61-0	13693-09-9	13773-81-4
Молекулярная масса	169.30	207.29	245.29	121.80
$T_{пл}$, К	402.2	390.2	322.6	(350)
Давление пара, Па	6.05×10^2	3.40×10^2	38.5×10^2	41 (273 К)
Плотность, г/см ³	4.32	4.04	3.41	3.24
Электропроводность, Ом/см			$1.45 \cdot 10^{-6}$	
ΔH_{298}° (г), кДж/моль	-107.0	-206.1	-288.1	+60.2
S_{298} (г), Дж/(град моль)	259.4	322.2	373.9	253.7
C_{p298} (г), Дж/(град моль)	54.1	89.7	126	54.1
ΔG_{298}° (г), кДж/моль	-73.4	-131.4	-160.9	+92.0
$\langle D^{\circ}(X-F) \rangle$, кДж/моль	132.3	130.3	125.3	48.9
ΔH_{298}° (тв), кДж/моль	-162.7	-267.4	-338.1	+21.7
ΔG_{298}° (тв), кДж/моль	-86.1	-145.5	-169.0	
ΔH (субл.), кДж/моль	55.7	60.9	59.1	38.5
Кристаллическая структура:				
- Сингония	тетрагональная	моноклинная	моноклинная	тетрагональная
- параметры: a , Å	4.31	5.05	9.33	6.53
b , Å		5.92	10.96	
c , Å	6.99	5.77	8.95	5.83
β , град	90	99.6	91.9	90
- пр. гр.	$I4/mmm$	$P2_1n$	$P2_1/m$	$I4/mmm$
- длина связи X-F, Å	2.00	1.951; 1.954		

* Данные в таблице приведены для нормальных условий.

ровать новые простые и координационные соединения многих элементов, в том числе фториды актинидных и благородных металлов в высших степенях окисления [30, 31].

В данной работе проведен анализ структурных параметров простых и комплексных фторидов благородных газов в различных агрегатных состояниях. Приведены наиболее достоверные литературные и оригинальные данные по молекулярной и кристаллической структуре этих соединений. Рассмотрены основные механизмы структурных трансформаций этих фторидов вследствие влияния поля кристаллической решетки, катион-анионных взаимодействий, проявления эффекта Яна-Теллера, структурно-нежестких внутримолекулярных перегруппировок.

1. СТРУКТУРА БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

1.1. Краткая характеристика фторидов ксенона и криптона

Бинарные фториды ксенона и криптона представляют собой бесцветные прозрачные кристал-

лические вещества, устойчивые в “сухой” атмосфере до 600–800 К, обладающие резким запахом озона и фтористого водорода. На открытом воздухе низшие фториды ксенона и криптона (XeF₂ и KrF₂) медленно гидролизуются с образованием фтористого водорода. При гидролизе XeF₄ и XeF₆ выделяется фтористый водород и образуется кристаллический триоксид ксенона XeO₃ – соединение, классифицируемое в сухом виде как взрывчатое вещество с критической массой не более 20–30 мг. Физико-химические свойства бинарных фторидов приведены в табл.1.

1.2. Характер химических связей в бинарных фторидах Xe и Kr

Для объяснения природы химических связей во фторидах ксенона предложены две концепции. Согласно первой [32], образование фторидов ксенона происходит при возбуждении валентной оболочки атома ксенона $Xe(5s^2 4d^{10} 5p^6) \rightarrow Xe^*(5s^2 4d^{10} 5p^{6-n} 5d^n)$. В результате ксенон приобретает способность к образованию двух связей в XeF₂ ($n = 1$), четырех в XeF₄ ($n = 2$) и шести в XeF₆ ($n = 3$). Во второй концепции, основанной

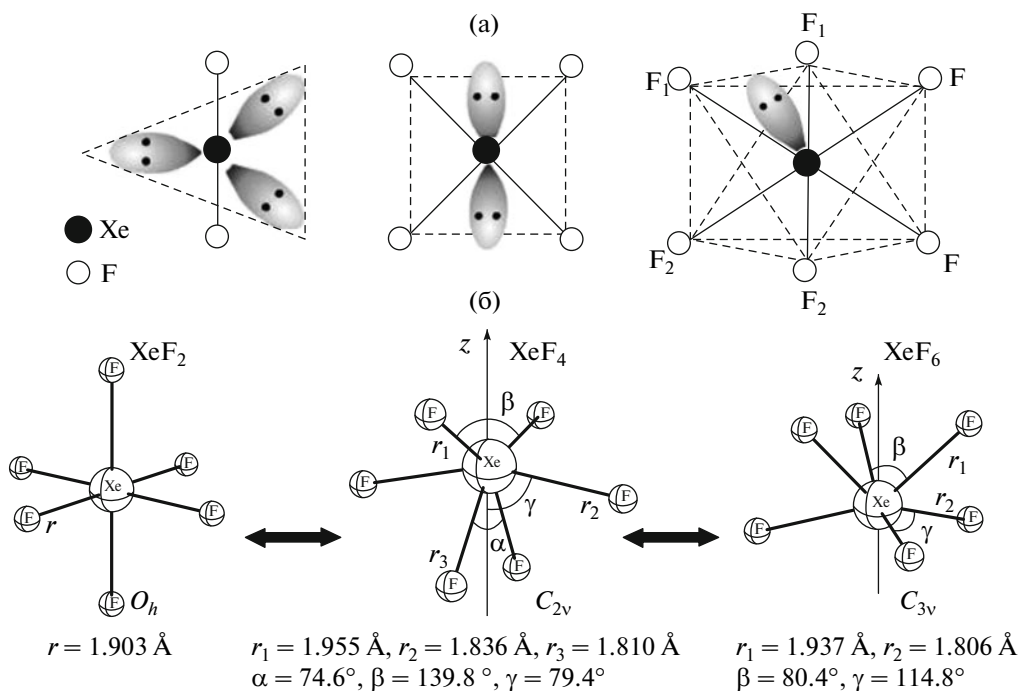


Рис. 1. Химические связи во фторидах ксенона в терминах МО (а); параметры *O_h*-, *C_{3v}*- и *C_{2v}*-структур XeF₆ и структурная трансформация *C_{3v}* → *O_h* → *C_{3v}*, *C_{3v}* → *C_{2v}* → *C_{3v}* гексафторида ксенона (б).

на теории “отталкивания” электронных пар Гиллеспи-Найхольма [33] и получившей наибольшее распространение среди химиков, постулируется образование трехцентровых орбиталей для четырех валентных электронов. В рамках этой теории в XeF₂ *p*-орбиталь ксенона частично перекрывается *p*-орбиталью фтора, образуя при этом связывающую, несвязывающую и разрыхляющие орбитали, которые заполняют четыре валентных электрона. Другие орбитали образуют вторую (XeF₄) и третью (XeF₆) трехцентровые связи соответственно. Химические связи во фторидах ксенона в терминах молекулярных орбиталей (МО) приведены на рис. 1а.

Связь в K₂F₂ обычно представляют в терминах делокализованных МО, построенных путем комбинации *p_σ*-орбиталей K₂ и фтора [5]. При этом, как правило, рассматриваются одна заполненная 4*p_σ*-орбиталь K₂ и две атомные 2*p_σ*-орбитали фтора [34]. Расчеты с учетом *p_σ*-связей, проведенные в [35], показали, что величинам зарядов на атомах фтора и атомах благородного газа (K₂, Xe) соответствуют эквивалентные формулы Xe^{+1.58}(F^{-0.79})₂ и K₂^{+0.94}(F^{-0.47})₂, что указывает на большую ковалентность связей в K₂F₂ по сравнению с XeF₂.

1.3. Молекулярная структура бинарных фторидов Xe и Kr

Согласно электронографическим данным [5], молекулы XeF₂ и K₂F₂ в газовой фазе имеют ли-

нейную конфигурацию (симметрия *D_{∞h}*), а молекула XeF₄ – плоскую квадратную структуру (симметрия *D_{4h}*). Геометрические параметры этих молекул приведены в табл. 2. Тот факт, что связи Xe–F в XeF₂ длиннее соответствующих связей в XeF₄, можно объяснить взаимодействием аксиальных связей с тремя неподеленными электронными парами, находящимися в экваториальных положениях рис. 1а). Это согласуется с общим правилом, согласно которому увеличение электроотрицательности центрального атома в молекуле приводит к уменьшению длин связей [36].

Таблица 2. Молекулярные постоянные (XeF_{*n*} (*n* = 2, 4, 6) и K₂F₂

Соединение	Длина связей и углы между ними	Структура
XeF ₂	$R(\text{Xe}-\text{F}) = 1.979(15) \text{ \AA}$, $\angle \text{F}-\text{Xe}-\text{F} = 180^\circ$	Линейная, <i>D_{∞h}</i>
K ₂ F ₂	$R(\text{Kr}-\text{F}) = 1.89(1) \text{ \AA}$, $\angle \text{F}-\text{Kr}-\text{F} = 180^\circ$	Линейная, <i>D_{∞h}</i>
XeF ₄	$R(\text{Xe}-\text{F}) = 1.94(1) \text{ \AA}$, $R(\text{F}-\text{F}) = 2.77(2) \text{ \AA}$, $\angle \text{F}-\text{Xe}-\text{F} = 90(2)^\circ$	Плоский квадрат, <i>D_{4h}</i>
XeF ₆ *	$R(\text{Xe}-\text{F}_1) = 1.941 \text{ \AA}$, $R(\text{Xe}-\text{F}_2) = 1.850 \text{ \AA}$, $R(\text{F}_1-\text{F}_1) = 3.108 \text{ \AA}$, $R(\text{F}_2-\text{F}_2) = 2.535 \text{ \AA}$, $R(\text{F}_1-\text{F}_2) = 2.498 \text{ \AA}$	Искаженный октаэдр, <i>C_{3v}</i>

* рис. 1а.

Молекула XeF_6 может служить одним из наиболее ярких примеров структурно нежестких бинарных гексакоординированных соединений и является единственной из 17 известных молекул гексафторидов, октаэдрическая конфигурация (O_h) для которой не реализуется.

Существует несколько концепций строения XeF_6 . Согласно концепции [37], получившей наибольшее распространение, молекула XeF_6 имеет геометрию искаженного октаэдра (симметрия C_{3v}). Такая концепция базируется на предположении о нежесткости молекулы XeF_6 по отношению к псевдовращению [38], в результате которого происходит перестановка четырех атомов F, тогда как остальные два атома F, находящиеся в *транс*-положении друг к другу, остаются в исходных положениях.

Проведенный в НИЦ “Курчатовский институт” цикл экспериментально-теоретических исследований структуры молекулы XeF_6 показал, что ее нежесткость к псевдовращению удобно рассматривать в терминах движения несвязывающей электронной пары, которое может проходить в направлении образования $C_{2v}(C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v})$, $C_{4v}(C_{3v} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{3v})$ либо $O_h(C_{3v} \rightarrow O_h \rightarrow C_{3v})$ промежуточных структур.

Расчетные параметры O_h -, C_{3v} - и C_{2v} -структур приведены на рис. 16.

Допускается [39, 40], что $C_{3v} \rightarrow O_h \rightarrow C_{3v}$ – трансформация наименее энергетически выгодна, а потенциальный максимум для $C_{3v} \rightarrow C_{4v} \rightarrow C_{3v}$ может быть намного больше, чем та же величина для перехода $C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$. Этот барьер для перегруппировки $C_{3v} \rightarrow C_{2v} \rightarrow C_{3v}$ может быть достаточно легко преодолен за счет тепловой энергии при $T = 300$ К. Исходя из предположения о реализации такой нежесткой модели молекулы XeF_6 , можно удовлетворительно объяснить большинство экспериментальных данных по структуре XeF_6 [39].

По результатам детального исследования колебательных спектров XeF_6 в газовой и твердой фазах, а также в криогенных растворах [41] были получены экспериментальные доказательства, что молекула XeF_6 имеет структуру октаэдра, искаженного до симметрии C_{3v} .

Нежесткость молекулы XeF_6 к псевдовращению в полной мере проявляется в растворах в безводном HF. Среди фторидов ксенона XeF_6 характеризуется самой высокой донорной способностью, хотя из сравнения энергий образования катионов $\text{XeF}_n \rightarrow [\text{XeF}_{n-1}]^+ + \text{F}^-$ ($n = 2, 4, 6$) и их радиусов $R[\text{XeF}]^+ < R[\text{XeF}_3]^+ < R[\text{XeF}_5]^+$, определяющих энергию кристаллической решетки, следует, что наиболее сильным основанием должен быть XeF_2 .

Прецизионные поляризационные измерения спектров КР XeF_6 показали [42], что мономерную молекулу XeF_6 в условиях высокополярного растворителя (HF) можно рассматривать как ионное соединение $[\text{XeF}_5]^+[\text{F}]^-$. При различных концентрациях XeF_6 в HF оно существует в виде мономеров $[\text{XeF}_5]^+[\text{F}]^-$, димеров $([\text{XeF}_5]^+[\text{F}]^-)_2$ и тетрамеров $([\text{XeF}_5]^+[\text{F}]^-)_4$. Кроме того, в растворах существует ряд структурно нежестких сольватов $(\text{XeF}_6)_m - ([\text{F}_5\text{Xe}]_n^{\delta+} \dots n[\text{FHF}]^{\delta-})$ (m и n могут изменяться от 1 до 4, $m + n \leq 4$), образующихся в результате донорно-акцепторного взаимодействия люкисовского основания (XeF_6) и кислоты (HF). Проведенные на основе полученных данных оценки с использованием аппарата временных корреляционных функций позволили впервые определить значение характеристического времени внутримолекулярной переориентации F-атомов ($\tau = 0.35 \pm 0.10$ пс) в XeF_6 [43].

1.4. Кристаллическая структура бинарных фторидов Xe и Kr

Кристаллическая структура бинарных фторидов Xe и Kr была исследована рентгенографическим и нейтронографическим методами [44]. Структурные параметры монокристаллов XeF_n ($n = 2, 4$) и KrF_2 приведены в табл. 3.

Согласно полученным данным, XeF_2 имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку (пр. гр. $I4/mmm$) из параллельно расположенных линейных симметричных молекул F–Xe–F (рис. 2). В кристаллической ячейке XeF_2 можно выделить линейные фрагменты F–Xe–F, межатомные расстояния Xe–F в которых заметно меньше, чем расстояния Xe–F между соседними фрагментами [45]. Наименьшее межмолекулярное расстояние Xe–F составляет 3.64 Å, а для каждого атома фтора ближайший F- атом находится на расстоянии 3.02 Å, а четыре других F-атома – на 3.08 Å.

Недавно авторам [46] удалось установить образование в экстремальных условиях новых кристаллографических модификаций XeF_2 . Для этого исследования был применен метод алмазных наковален [47], позволяющий изучать кристаллографические, спектроскопические свойства веществ и материалов и их проводимость при сверхвысоких давлениях (до миллиона атмосфер) и температурах (до 3000 К) в устройствах малых размеров. В экспериментах по изучению влияния повышения давления на свойства материалов авторы [46] поместили внутрь ячейки высокого давления с алмазными наковальнями навеску XeF_2 , бесцветного прозрачного вещества, устойчивого при нормальных условиях в отсутствие влаги.

Таблица 3. Кристаллографические параметры XeF_n ($n = 2, 4$) и KrF_2

Параметр	XeF_2^*	XeF_4	$\beta\text{-KrF}_2^{**}$	$\alpha\text{-KrF}_2^{***}$
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр. гр., Z	$I4/mmm, 2$	$P2_1/n, 2$	$I4/mmm, 2$	$I4/mmm, 2$
$a, \text{Å}$	4.2188(7)	5.050	6.533	4.1790(6)
$b, \text{Å}$	4.2188(7)	5.922		4.1790(6)
$c, \text{Å}$	6.991(2)	5.771	5.831	6.489(1)
β , град	90	99.6		90
D_x , г/см ³	4.519	4.04	3.24	3.570
$V, \text{Å}^3$	124.43(2)		122.5	113.32(3)
T , К	100		193	148
Длина связи Xe–F, Å (Kr–F)	2.00(1)	1.951; 1.954	1.89(2)	1.894(5)
$\angle\text{F–X–F}$, град	180	90.0(1)	180	180

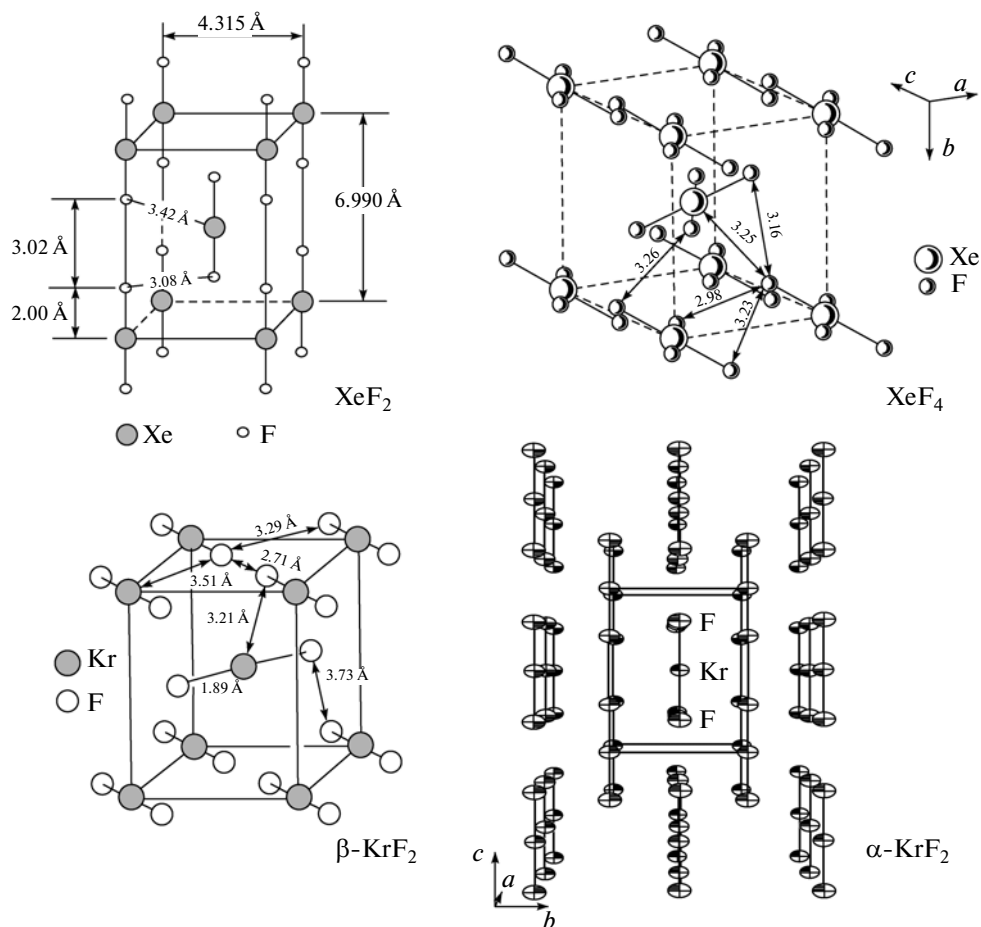
* Данные [45].

** [18, 19].

*** [49].

В результате было установлено, что при повышении давления структура вещества изменяется от молекулярной до атомарной. Исходная кристаллическая фаза XeF_2 (тетрагональная, $I4/mmm$, $P < 3$ ГПа) в области давлений 5–40 ГПа транс-

формируется в моноклинную (последовательно $Immm$, $Pnmm-1$). При 50 ГПа реализуется слоистая графитоподобная и структура $Pnmm-2$, а при 98 ГПа – флюоритоподобная трехмерная структура $Fmmm$ (рис. 3а, 3б).

Рис. 2. Структура монокристаллов XeF_2 , XeF_4 и KrF_2 .

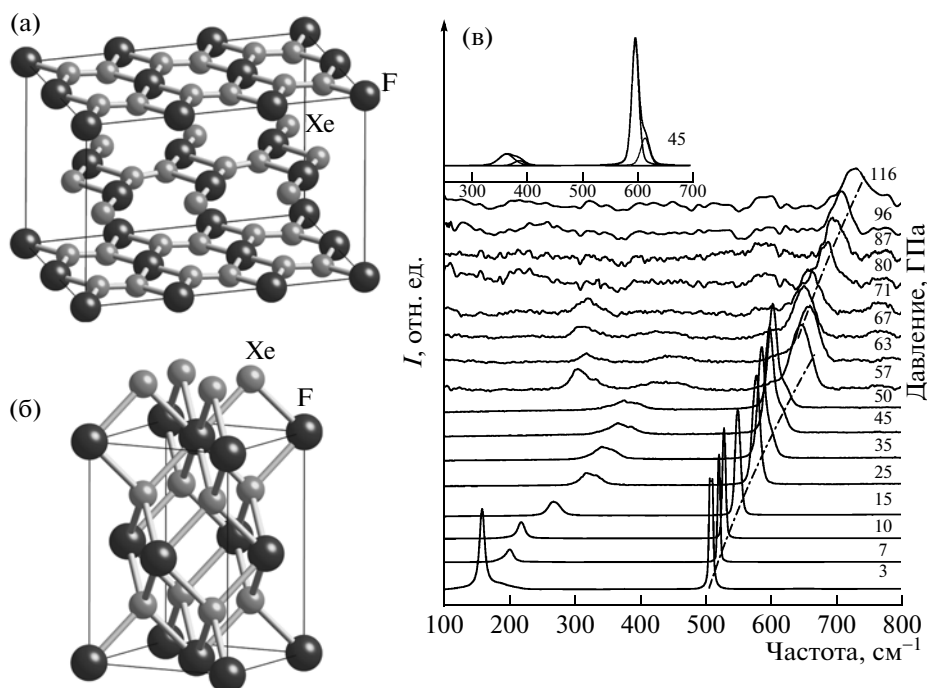


Рис. 3. Кристаллическая структура графитоподобной ($P = 52$ ГПа) (а) и флюоритоподобной ($P = 98$ ГПа) (б) структур XeF₂; зависимость спектра КР XeF₂ от давления в диапазоне 3–116 ГПа (в) [46].

Структурные изменения XeF₂ сопровождаются трансформацией спектров КР (рис. 3в), которые проявляются в том, что при относительно малых (3–13 ГПа) давлениях в спектре присутствуют две КР-активные моды A_g и E_g с частотами 510 и 160 см⁻¹, относящиеся к симметричному валентному $\nu_1(\Sigma_g^+)$ и межмолекулярному колебанию молекулы XeF₂ соответственно. При давлениях выше 50 ГПа интенсивность линии E_g стремится к нулю, а в диапазоне $P = 50$ –67 ГПа появляется линия вблизи 300 см⁻¹, исчезающая при дальнейшем повышении давления. Линия колебания $\nu_1(\Sigma_g^+)$ в диапазоне 3–116 ГПа испытывает заметный (≈ 110 см⁻¹) высокочастотный сдвиг, при этом ее контур существенно искажается. Такие изменения спектров КР характерны при фазовых переходах в ряде твердых веществ [48].

Структурные изменения в XeF₂ сопровождаются также изменениями цветовой гаммы вещества (бесцветный → желтый → красный → черный) и проводимости (диэлектрик → полупроводник (элементарная ячейка XeF₄) → вещество с металлическими свойствами (XeF₈), решетка этого материала составлена из сложных многогранников, формирующих “жесткие” трехмерные связи.

Исследователи установили, что перераспределение электронов в оболочках атомов под воздействием сверхвысокого давления и сближение мо-

лекул исходного XeF₂ обеспечивают образование в кристалле новых сильных химических связей. Фактически в ходе опыта происходило преобразование энергии механического давления в химическую с ультравысокой плотностью [46]. По мнению авторов, дальнейшее развитие исследований в рассматриваемой области может привести к появлению нового класса энергетических материалов и топлива, необычных устройств для хранения энергии, суперокислителей для уничтожения химических и биологических агентов, к созданию новых высокотемпературных сверхпроводников.

Тетрафторид ксенона XeF₄ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$). Как и в газовой фазе, молекула XeF₄ в монокристалле имеет плоскую квадратную конфигурацию с расстояниями F–F 2.69 и 2.71 Å. Кратчайшее расстояние между двумя соседними молекулами XeF₄ составляет 3.02 Å (рис. 2).

Рентгенографическое исследование монокристаллов KгF₂ ($T = 193$ К) показало, что они имеют тетрагональную решетку, при этом отмечено [18, 19], что KгF₂ не изоструктурен с XeF₂. Авторами [49] показано, что при понижении температуры KгF₂ до 148 К происходит фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, кардинально меняющий структуру кристаллической решетки KгF₂. Кристаллическая структура α -KгF₂ становится изоструктурной с XeF₂ (рис. 2), все молекулы KгF₂ в этой фазе располага-

Таблица 4. Кристаллические модификации XeF_6

Фаза и пределы существования, К	Параметры кристаллической решетки						
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z	$D_x, \text{г/см}^3$	Пространственная группа	Структурный элемент
Моноклинная 322.48–291.65	9.33	10.96	8.95	2	3.56	$P2_1/m$ или $P2_1$	2 тетрамерных кольца из групп XeF_5^+ и F^-
Ромбическая 291.65–253.65	17.01	12.04	8.57	16	3.71	$Pnma$	4 тетрамерных кольца из групп XeF_5^+ и F^-
Моноклинная ниже 253.65	16.80	23.93	16.95	64	3.82	$P2_1/b$	16 тетрамерных колец из групп XeF_5^+ и F^-
Кубическая 93–322.48	25.06			144	3.73	$Pm3c$	24 тетрамерных и 8 гексамерных колец из групп XeF_5^+ и F^-

Кристаллографические параметры новых модификаций XeF_6

Параметр	XeF_6 ($mP32$)	XeF_6 ($mC32$)	XeF_6 ($mP16$)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр., Z	$P2_1/c$, 32	$P2_1/c$, 32	$P2_1/c$, 16
$a, \text{Å}$	14.340(3)	22.983(7)	14.520(10)
$b, \text{Å}$	12.800(3)	12.994(4)	8.452(8)
$c, \text{Å}$	18.529(4)	14.125(4)	14.636(15)
β , град	90.017(5)	126.156(6)	110.996(4)

ются параллельно друг относительно друга и оси c , причем восемь молекул находятся в центрах углов элементарной ячейки, а одна – в центре самой ячейки. Фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ происходит без потери кристалличности за счет вращения угловых молекул KrF_2 на 45° таким образом, что они располагаются по оси a β -фазы, и вращения центральной молекулы на 45° в противоположном направлении с тем, чтобы она также стала параллельной оси a α -фазы. В результате оси элементарной ячейки β -фазы преобразуются в оси α -фазы: $a \rightarrow c$ и $b, c \rightarrow a, b$ или b, a .

Длина связи Kr-F в α - KrF_2 (1.894 Å, 148 К) практически не отличается от соответствующих величин в β - KrF_2 (1.892 Å, 193 К) и молекулах KrF_2 в газовой фазе (1.889 Å, 233 К). В обеих фазах KrF_2 имеет линейную структуру $D_{\infty h}$. В процессе перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ расстояние $\text{F}\cdots\text{F}$ между коллинеарно ориентированными молекулами KrF_2 остается неизменным (2.71 Å).

Исследования кристаллической структуры XeF_6 указали на полиморфизм этого соединения и существование четырех кристаллических модификаций (табл. 4). Наиболее детально изучена структура кубической фазы монокристалла XeF_6 при 93 К. Основными ее структурными элементами являются тетрагональные пирамиды XeF_5^+ , пять вершин которых заняты F-атомами. Пирамиды соединены между собой мостиковыми F-

ионами в тетрамерные и гексамерные кольца (рис. 4), находящиеся в структуре в правых и левых формах. Для гексамерных колец наблюдается упорядоченное, а для тетрамерных – неупорядоченное чередование энантиоморфных форм. Полимерные кольца трехмерны и имеют почти сферическую форму. Тетрамер (рис. 4а) представляет собой восьмичленное кольцо, состоящее из четырех ионов XeF_5^+ и четырех ионов F^- . В ионе XeF_5^+ межатомные расстояния составляют (атомы F в вершине обозначены F_a , в базальной плоскости F_b): $\text{Xe}-F_a = 1.83$, $\text{Xe}-F_b$ (ср) = 1.84, F_a-F_b (ср) = 2.29, F_b-F_b (ср) = 2.54 Å. Средние значения углов $F_a-\text{Xe}-F_b = 77.2^\circ$, $F_b-\text{Xe}-F_b = 87.2^\circ$. Мостиковый F^- отстоит от одного атома Xe на 2.23 Å, от другого – на 2.60 Å; угол в мостике равен 120.7° .

Гексамер (рис. 4б) представляет собой двенадцатичленное кольцо из шести ионов XeF_5^+ и шести F^- -ионов. В XeF_5^+ расстояния равны: $\text{Xe}-F_a = 1.75$, $\text{Xe}-F_b = 1.88$, $F_a-F_b = 2.33$, $F_b-F_b = 2.62$ Å. Углы составляют: $F_a-\text{Xe}-F_b = 80.0^\circ$, $F_b-\text{Xe}-F_b = 88.3^\circ$. Мостиковый F-атом находится на расстоянии 2.56 Å от каждого из атомов Xe, угол в мостике равен 118.8° .

В [50] при детальном изучении кристаллической структуры XeF_6 были найдены его три новые структурные модификации (табл. 4). Обнаружено, что при $T = 303$ К и медленной (в течение нескольких дней) сублимации образуются две похо-

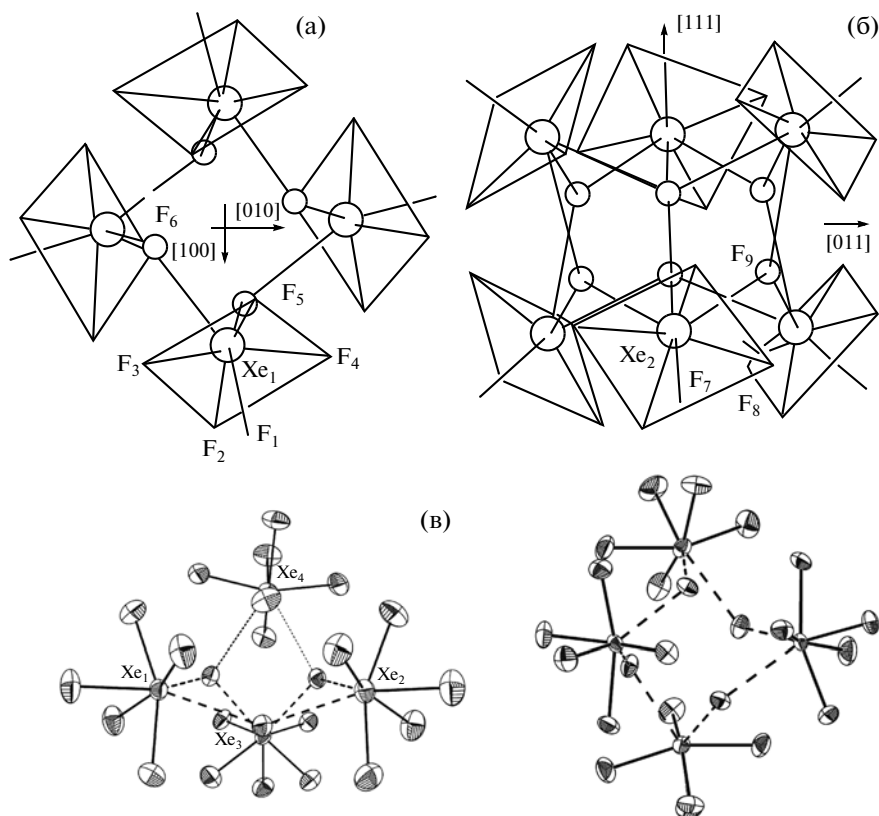


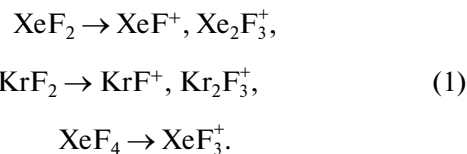
Рис. 4. Структура тетрамерных (а), гексамерных (б) колец в кристаллической решетке XeF_6 и строение новых модификаций гексафторида ксенона (в).

жие структуры XeF_6 ($mP32$) и XeF_6 ($mC32$), состоящие из тримеров и мономеров XeF_6 , которые могут рассматриваться как $(\text{XeF}_5^+\text{F}^-)_3-\text{XeF}_6$. Тример $(\text{XeF}_5^+\text{F}^-)_3$ состоит из квадратно-пирамидальных фрагментов XeF_5^+ и мостиковых атомов фтора, длина мостиков составляет 2.289(3), 2.454(3), 2.349(3) и 2.355(3) Å (рис. 4в). Мономер имеет структуру C_{2v} с двумя короткими (1.838(3), 1.842(3) Å), двумя средними (1.867(4), 1.873(3) Å) и двумя длинными (1.968(3), 2.065(3) Å) связями и соединен с тримером F-мостиками длиной 2.618(3) и 2.687(3) Å.

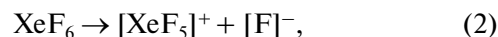
Модификация XeF_6 ($mP16$), представляющая собой тетрамер $(\text{XeF}_5^+\text{F}^-)_4$, получена перекристаллизацией XeF_6 из инертных растворов $n\text{-C}_6\text{F}_{14}$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{-SO}_2\text{F}$, CF_2Cl_2 при 233–199 К. Квадратно-пирамидальное окружение катионов XeF_5^+ идентично для всех четырех атомов Xe, а четыре мостика Xe–F–Xe почти симметричны (2.267(2)–2.403(2) Å). Углы у четырех мостиков также близки (118.31–121.01°) (рис. 4в).

2. СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ XE И KR

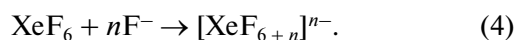
Низшие фториды Xe и Kr обладают свойствами оснований Льюиса и выступают в качестве доноров фторид-ионов при образовании комплексных соединений с целым рядом фторидов – акцепторов ионов фтора по схеме (1):



В отличие от низших фторидов благородных газов гексафторид ксенона наряду со свойствами основания Льюиса



проявляет также кислотные свойства:



По результатам изучения рентгеновских, ЯМР и колебательных спектров комплексных соединений фторидов благородных газов был сделан вы-

Таблица 5. Кристаллографические параметры некоторых комплексных соединений XeF_2 и KrF_2

Параметр	$\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$	$\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$	$\text{KrF}^+\text{AsF}_6^-$	$\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$	$\text{KrF}^+\text{BiF}_6^-$
Пр. гр., Z	$P2_1/n, 4$	$P2_1/c, 4$	$P2_1/c, 4c$	$P2_1/c, 4$	$P2_1/c, 4$	$P2_1/c, 4$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
$a, \text{Å}$	6.211(1)	5.356(3)	5.235(2)	5.1753(2)	5.2922(6)	5.336(1)
$b, \text{Å}$	6.169(1)	10.898(5)	9.946(4)	10.202(1)	10.444(1)	10.513(2)
$c, \text{Å}$	15.793(3)	10.926(5)	12.333(6)	10.576(2)	10.796(1)	11.046(2)
β , град	100.03(3)	94.055(7)	91.251(6)	95.298(2)	94.693(4)	94.79(3)
D_x , г/см ³	3.782	4.030	4.896	3.485	3.781	4.579
V , Å ³	595.8(2)	636.20(5)	642.01(5)	556.02(6)	594.73(1)	617.6(2)
T , К	100	100	100	153	160	143
Параметр	$\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$		$\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{BiF}_6^-$		$\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{SbF}_6^-$	
Сингония	Моноклинная		Тригональная		Моноклинная	
Пр. гр., Z	$C2/c, 12$		$P3_21, 3$		$C/c, 4$	
$a, \text{Å}$	25.756(3)		8.602(5)		14.575(2)	
$b, \text{Å}$	8.556(1)		8.602(5)		8.1081(12)	
$c, \text{Å}$	15.356(2)		10.655(9)		9.9926(14)	
β , град	126.592(5)		90		130.360(3)	
D_x , г/см ³	3.730		3.707		4.099	
V , Å ³	2716.9(6)		683.4(8)		899.8(2)	

вод о возможности описания их структуры в рамках ионной модели [18–20].

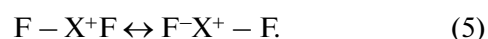
2.1. Структура комплексных соединений XeF_2 и KrF_2

Изучена молекулярная и кристаллическая структура ряда комплексных соединений XeF_2 и KrF_2 с льюисовскими кислотами: MF_5 , 2MF_5 , MOF_4 , MOF_5 ($M = \text{As, Sb, Bi, Nb, Ta, Ru, Os, Ir, Pt, Au, Mo, W, U}$ и др). В качестве примера в табл. 5 приведены кристаллографические параметры комплексных соединений XeF_2 и KrF_2 с пентафторидами мышьяка, сурьмы и висмута, а структура катионов XeF^+ и KrF^+ в составе этих солей показана на рис. 5. Длина связи $\text{Xe}-\text{F}$ в $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ (1.888 Å), $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ (1.885 Å), а также в $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (1.888 Å) в пределах $\pm 3\sigma$ отличаются незначительно и несколько короче соответствующей величины для $\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$ (1.913 Å) (рис. 5а) и $\text{XeF}^+\text{Bi}_2\text{F}_{11}^-$ (1.909 Å) [45]. Длина связи $\text{Xe}-\text{F}$ в этих соединениях меньше, чем в кристаллическом (2.00 Å) и газообразном XeF_2 (1.979 Å), что характерно практически для всех соединений $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ и $\text{XeF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ [20, 45].

Аналогичная закономерность наблюдается для связей $\text{Kr}-\text{F}$ (1.765, 1.765, 1.774 Å) в $\text{KrF}^+\text{MF}_6^-$

($M = \text{As, Sb, Bi}$) (рис. 5б) и $\text{KrF}^+\text{AuF}_6^-$ (1.783 Å) [20, 49].

Такая закономерность согласуется с образованием химической связи в XeF_2 и KrF_2 за счет трехцентровых орбиталей для четырех валентных электронов, что дает возможность рассматривать линейные молекулы KrF_2 и XeF_2 как резонансные гибриды предельных ионных структур с валентными связями:



I II

Длины связей $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ и $M-\text{F}_{\text{мост}}$ в солях $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ и $\text{XeF}^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ несколько увеличены относительно связей в XeF_2 и связей $M-\text{F}$ в соответствующих анионах: связи $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ достаточно близки по длине в $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ (2.208 Å), $\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$ (2.204 Å), $\text{XeF}^+\text{RuF}_6^-$ (2.182 Å), но в $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ (2.278 Å) заметно выше. Углы связи $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ в $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ (177.94°), $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ (179.1°), $\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$ (178.4°), $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (179.3°) и $\text{XeF}^+\text{Bi}_2\text{F}_{11}^-$ (178.9°) имеют незначительный изгиб. Аналогичные значения углов $\text{F}-\text{Kr}-\text{F}_{\text{мост}}$ были определены в солях $\text{KrF}^+\text{MF}_6^-$, что является результатом взаимного отталкивания между неподеленными парами валентных электронов $\text{F}_{\text{мост}}$ и Kr [51].

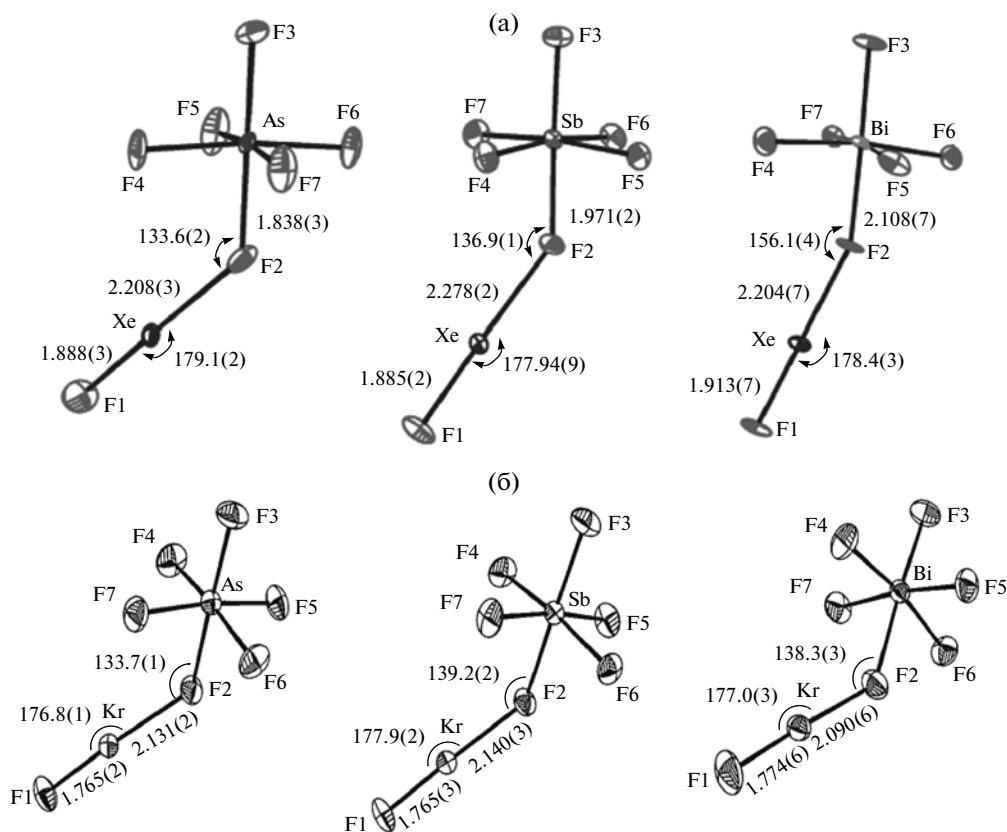


Рис. 5. Кристаллическая структура $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ (а) и $\text{KrF}^+\text{MF}_6^-$ (б); $M = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$.

Значения углов $X-\text{F}_{\text{мост}}-M$ в ($X = \text{Xe}, \text{Kr}$) $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ (133.6°), $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$ (136.9°), $\text{XeF}^+\text{RuF}_6^-$ (137.2°), $\text{KrF}^+\text{AsF}_6^-$ (133.7°), $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$ (139.2°), $\text{KrF}^+\text{BiF}_6^-$ (138.3°) близки между собой. Заметное отличие $\angle X-\text{F}_{\text{мост}}-M$ в перечисленных соединениях от соответствующих углов в $\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$ (156.1°) и $\text{KrF}^+\text{AuF}_6^-$ (125.3°) связано с тем, что BiF_5 является слабой кислотой Льюиса, тогда как AuF_5 — аномально сильная кислота [51, 52]. Уменьшение $\angle \text{Kr}-\text{F}_{\text{мост}}-M$ является следствием суммарных проявлений заметных катион-анионных взаимодействий и эффектов Яна–Теллера в поле кристаллической решетки, приводящих к искажению октаэдрической структуры AuF_6^- аниона.

Катионы Xe_2F_3^+ образуются при взаимодействии XeF_2 с кислотами Льюиса MF_5 ($M = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ta}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir}$) в соотношении 2 : 1. В табл. 5 приведены кристаллографические параметры комплексных соединений $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$).

По данным [4, 5, 18], катион Xe_2F_3^+ имеет плоскую V -образную конфигурацию с симметрично расположенными концевыми и мостиковыми F-ато-

мами. Длина связей $\text{Xe}-\text{F}$ в $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$ (моноклинная фаза) составляет 1.929, 1.908 и 1.908 Å, связей $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}} - 2.157, 2.142$ и 2.148 Å, углы $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Xe}$ равны 149.5° и 148.6° .

В [53] обнаружено, что при взаимодействии $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ с $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{N}$ в растворе HF образуется $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$, который кристаллизуется в тригональной сингонии. В отличие от моноклинной фазы в тригональном $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$ связи $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ несимметричны, их длина составляет 2.10 и 2.25 Å, $\angle \text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Xe} = 139.8^\circ$, а длина связей $\text{Xe}-\text{F}$ близка к значению для моноклинной фазы (1.91 Å). Изменение угла $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Xe}$ в катионе Xe_2F_3^+ от 139.8° до 160.3° при переходе от тригонального $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{AsF}_6^-$ к моноклинному $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{SbF}_6^-$ связывают с эффектами кристаллической упаковки [53].

2.2. Структура комплексных соединений XeF_4

Известно всего несколько комплексных соединений тетрафторида ксенона: $\text{XeF}_3^+\text{MF}_6^-$ и $\text{XeF}_3^+\text{M}_2\text{F}_{11}^-$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$). Это обусловлено наибо-

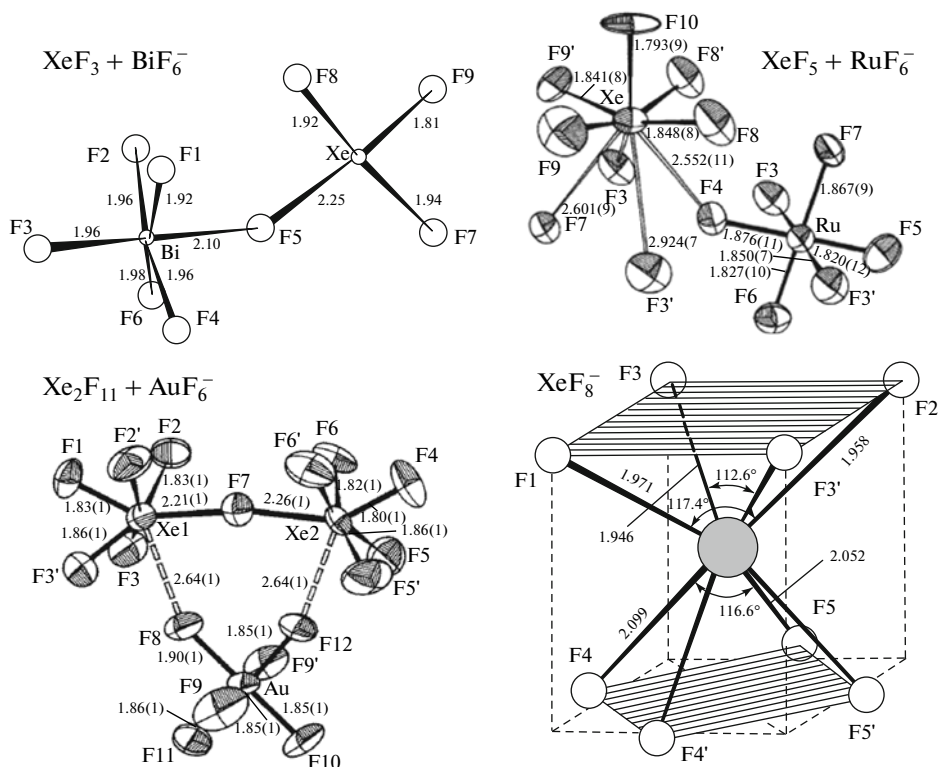


Рис. 6. Структура солей $\text{XeF}_3^+\text{BiF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+\text{RuF}_6^-$, $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AuF}_6^-$ и аниона XeF_8^{2-} .

лее низкой донорной способностью XeF_4 по сравнению с XeF_2 и XeF_6 [4, 5, 18, 19].

Катион XeF_3^+ имеет геометрию тригональной бипирамиды (симметрия C_{2v}), в которой два атома фтора занимают аксиальные положения, а две несвязывающие пары и третий атом фтора – экваториальные положения. Катион обладает необычной T-образной структурой, характерной лишь для изоструктурных молекул XF_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (рис. 6) [54].

Кристаллографические параметры соединений $\text{XeF}_3^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$) и $\text{XeF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ приведены в табл. 6. Длины связей $\text{Xe}-\text{F}$ в этих соединениях составляют: $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.91 \text{ \AA}$, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.84 \text{ \AA}$ ($\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-$) $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.92 \text{ \AA}$, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.94 \text{ \AA}$, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.81 \text{ \AA}$ ($\text{XeF}_3^+\text{BiF}_6^-$). Наблюдается заметное увеличение угла $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ при переходе от $\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-$ (140.8°) к $\text{XeF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (171.6°), при этом длина связи $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ составляет 2.71 \AA . В $\text{XeF}_3^+\text{BiF}_6^-$ эта величина существенно меньше (2.25 \AA), что можно объяснить теми же причинами, что и для $\text{XeF}^+\text{BiF}_6^-$.

2.3. Структура комплексных соединений XeF_6

Известны комплексные соединения XeF_6 , содержащие XeF_5^+ катион: $\text{XeF}_5^+\text{BF}_4^-$, $\text{XeF}_5^+\text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}, \text{U}$).

Катион XeF_5^+ должен иметь идеальную конфигурацию тетрагональной пирамиды (симметрия C_{4v}). Однако неподеленная электронная пара, расположенная на оси четвертого порядка, различным образом взаимодействует со связывающими электронными парами, что приводит к не-

Таблица 6. Кристаллографические параметры некоторых комплексных соединений XeF_4

Параметр	$\text{XeF}_3^+\text{SbF}_6^-$	$\text{XeF}_3^+\text{BiF}_6^-$	$\text{XeF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. гр., Z	$P2_1/n$, 4	$P\bar{1}$, 2	$P\bar{1}$, 2
a , \AA	5.394(1)	5.698(3)	8.237(5)
b , \AA	15.559(2)	7.811(3)	9.984(20)
c , \AA	8.782(1)	8.854(4)	8.004(5)
α , град	90.0	99.45(5)	72.54(5)
β , град	103.10(1)	110.09(5)	112.59(7)
γ , град	90.0	92.84(3)	117.05(21)
D_x , г/см ³	3.92	4.69	3.98
V , \AA^3	717.84	362.7	534.9

Таблица 7. Кристаллографические параметры комплексных соединений XeF_6 с фторидами некоторых металлов

Параметр	$\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+ \text{PdF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+ \text{RuF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пр. гр., Z	$P2_1/c$, 4	$Pca2_1$, 4	$Pnma$, 4	$Pnmb$, 4
a , Å	5.886(3)	9.346(6)	16.771(10)	8.16
b , Å	16.564(10)	12.786(7)	8.206(10)	16.81
c , Å	8.051(4)	9.397(6)	5.617(10)	5.73
β , град	91.57(3)			
D_x , г/см ³	3.51	3.91	3.79	4.52
V , Å ³	784.6	1122.9	773.03	785.4

большому изменению углов между связывающими парами и увеличению длины соседних связей, поскольку отталкивание *цис*-электронных пар сильнее, чем пары, находящейся в *транс*-положении. В результате этого в XeF_5^+ аксиальная связь становится несколько более прочной, чем экваториальные связи [55].

Кристаллографические параметры соединений $\text{XeF}_5^+ \text{MF}_6^-$ ($M = \text{As}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Pt}$) приведены в табл. 7. Длины связей $\text{Xe}-\text{F}$ в этих соединениях близки и составляют: $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.793$ Å, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.841$ Å (две), $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.848$ Å (две) ($\text{XeF}_5^+ \text{RuF}_6^-$); $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.81$ Å, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.87$ Å (две), $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.88$ Å (две) ($\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$); $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.78$ Å, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.83$ Å ($\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$); $\text{Xe}-\text{F}_{\text{акс}} = 1.813$ Å, $\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}} = 1.818$ Å ($\text{XeF}_5^+ \text{PdF}_6^-$). Углы $\text{F}_{\text{акс}}-\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}}$ в перечисленных соединениях практически одинаковы ($\sim 80^\circ$), а катион XeF_5^+ находится в псевдооктаэдрическом окружении F-атомов анионов и имеет четыре мостиковые связи разной длины: 2.552, 2.601, 2.924, 2.924 Å в $\text{XeF}_5^+ \text{RuF}_6^-$ и 2.52, 2.65, 2.95, 2.95 Å в $\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$ (рис. 6).

Результаты проведенных исследований спектров КР $\text{XeF}_5^+ \text{BF}_4^-$, $\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+ \text{RuF}_6^-$, $\text{XeF}_5^+ \text{PtF}_6^-$ в твердой фазе и в растворах HF также свидетельствуют о постоянстве углов $\text{F}_{\text{акс}}-\text{Xe}-\text{F}_{\text{экс}}$ и близости длин сильной аксиальной связи и более слабых экваториальных связей в этих соединениях. Различия в длинах $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ связей могут быть связаны с нежесткими перегруппировками в XeF_5^+ , находящегося в поле MF_6^- , в результате которых, как в случае ClF_4 , может происходить быстрый аксиально-экваториальный обмен F-лигандов. Проведенный анализ показал, что для пентакоординированных соединений XF_5 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Xe}$) наиболее вероятными механизмами нежестких внутримолекулярных перегруппировок могут являться псевдовращение через тригонально-бипирамидальную конфигурацию (симмет-

рия D_{3h}) и турникетный механизм обмена неравноценных F-атомов посредством вращения двух треугольных пирамид [43, 56], в одной из которых место шестого лиганда занимает неподделенная электронная пара. Эти перегруппировки ведут к изменению длин $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ связей, а в случае $\text{XeF}_5^+ \text{AuF}_6^-$ могут приводить к искажению структуры аниона [57].

Соединения $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+ \text{MF}_6^-$ ($M = \text{Ru}, \text{Pd}, \text{Au}$ и др.) кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$). Параметры элементарной ячейки, например, для $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+ \text{AuF}_6^-$, составляют: $a = 9.115$, $b = 8.542$, $c = 15.726$ Å, $V = 1224.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{выч}} = 4.24$ г см⁻³. Катион $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$ в твердой фазе состоит из двух фрагментов XeF_5^+ , соединенных фторидным мостиком (рис. 6). Геометрическое строение и молекулярные параметры этих фрагментов сравнимы с таковыми для XeF_5^+ катиона в составе солей $\text{XeF}_5^+ \text{MF}_6^-$ ($M = \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Au}$). При этом значение угла $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Xe}$ находится в пределах 170° , а длина связей $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ — в пределах 2.20–2.30 Å.

Гексафторид ксенона выступает в качестве льюисовской фторкислоты в реакциях с фторидами щелочных металлов, NOF, при этом образуются соли состава $M_2^+ \text{XeF}_8^{2-}$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$) и $M^+ \text{XeF}_7^-$ ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$), $(\text{NO}^+)_2 \text{XeF}_8^{2-}$ и $\text{NO}^+ \text{XeF}_7^-$. Рентгеноструктурное исследование $(\text{NO}^+)_2 \text{XeF}_8^{2-}$ показало наличие в кристаллической решетке групп NO^+ и XeF_8^{2-} ($a = 8.914$, $b = 5.945$, $c = 12.83$ Å, $\rho_{\text{выч}} = 3.354$ г см⁻³, $Z = 4$, пр. гр. $Pnma$). Структура XeF_8^{2-} приведена на рис. 6.

3. НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

В течение последних лет были синтезированы новые координационные, полимерные, клатра-

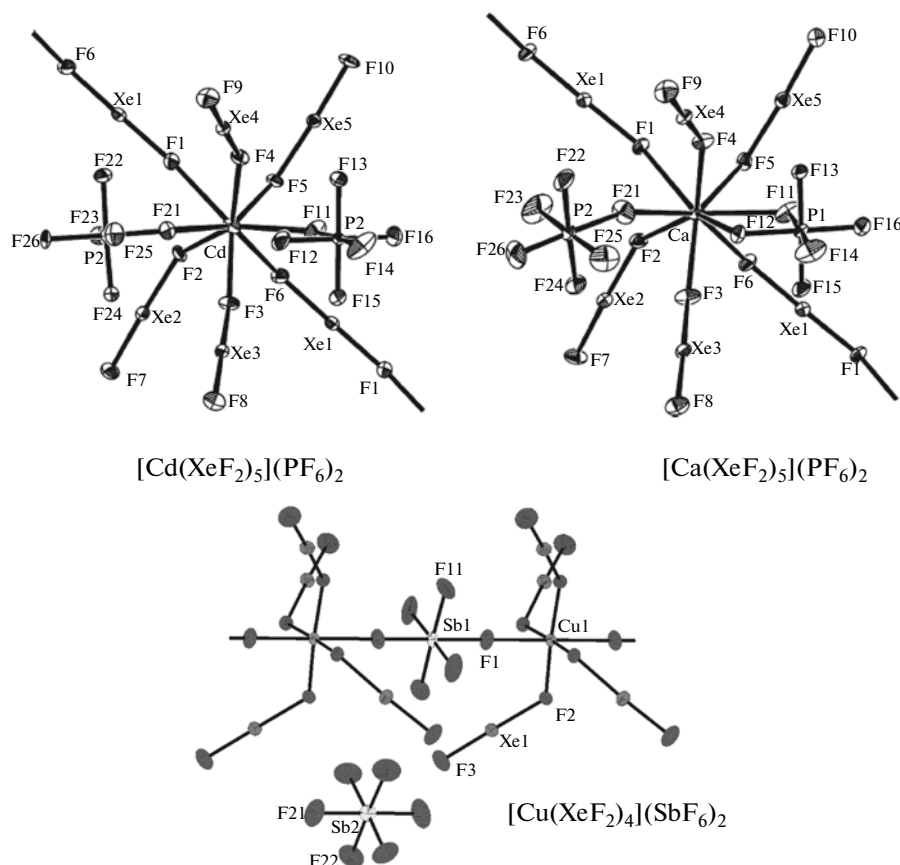


Рис. 7. Структура $[\text{M}(\text{XeF}_2)_5](\text{PF}_6)_2$ ($M = \text{Cd}, \text{Ca}$) и $[\text{Cu}(\text{XeF}_2)_4](\text{SbF}_6)_2$.

топодобные соединения фторидов криптона и ксенона.

В [31, 58] изучен новый класс координационных соединений типа $[\text{M}^{n+}(\text{L})_p](\text{AF}_6)_n$ и $[\text{M}^{n+}(\text{L})_r](\text{BF}_4)_n$, где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$, лантаноиды; $A = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $L = \text{XeF}_2, \text{XeF}_4, \text{XeF}_6, \text{KrF}_2$. Проведен анализ методов их синтеза, характера химических связей, рассмотрены возможности получения димерных (полимерных) и многослойных структур.

Этой группой авторов в более поздних работах [59, 60] по реакции MF_2 и XeF_2 под давлением газообразного PF_5 в безводном HF были получены комплексы $[\text{M}_k(\text{XeF}_2)_m](\text{PF}_6)_n$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sr}$). Показано, что в $[\text{M}(\text{XeF}_2)_5](\text{PF}_6)_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}$) координационная сфера атомов Ca и Cd состоит из девяти и восьми атомов фтора соответственно, три (Ca) и два (Cd) из которых принадлежат аниону PF_6^- , а остальные шесть – молекулам XeF_2 . Катион Cd^{2+} имеет меньший размер и более электроотрицателен, чем катион Ca^{2+} , что объясняет более высокую координацию F -лигандов в Ca^{2+} соли. Длина связи $\text{Ca}-\text{F}21$ в монодентантном $\text{P}2\text{F}_6^-$ (2.363 Å) короче связей в бидентантном $\text{P}1\text{F}_6^-$ ($\text{Ca}-\text{F}11$, 2.570 Å; $\text{Ca}-\text{F}12$, 2.759 Å). Расстояние

$\text{Ca}-\text{F}(\text{Xe})$ лежит в пределах 2.270–2.334 Å, наблюдается небольшое искажение геометрии связанных молекул XeF_2 : $\angle \text{F}1-\text{Xe}1-\text{F}6 = 178.7^\circ$; $\angle \text{F}7-\text{Xe}2-\text{F}2 = 177.2^\circ$; $\angle \text{F}8-\text{Xe}3-\text{F}3 = 179.0^\circ$; $\angle \text{F}9-\text{Xe}4-\text{F}4 = 178.8^\circ$; $\angle \text{F}10-\text{Xe}5-\text{F}5 = 175.9^\circ$ (рис. 7).

В [61] были получены соединения $\text{Cu}(\text{XeF}_2)_2(\text{SbF}_6)_2$ и $\text{Cu}(\text{XeF}_2)_4(\text{SbF}_6)_2$, в первом из которых координационная сфера атома Cu состоит из шести атомов фтора, четыре из которых принадлежат аниону SbF_6^- , а два – молекулам XeF_2 . Катион $[\text{Cu}(\text{XeF}_2)_2]^{2+}$ связан с SbF_6^- F -мостиками в *цис*-положении, образуя цепочку $[\text{Cu}(\eta^1-\text{XeF}_2)_2]-(\text{цис}-\eta^2-\text{SbF}_6)_2-[\text{Cu}(\eta^1-\text{XeF}_2)_2]$. Из-за высокой электроотрицательности Cu^{2+} молекулы XeF_2 испытывают заметную деформацию: $\text{Xe}-\text{F}$, 1.906 Å; $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$, 2.102 Å, $\angle \text{F}-\text{Xe}-\text{F} = 178.3^\circ$. В $\text{Cu}(\text{XeF}_2)_4(\text{SbF}_6)_2$ координационная сфера атома Cu уже включает в себя четыре атома фтора, принадлежащих молекулам XeF_2 в экваториальном положении, а катион $[\text{Cu}(\text{XeF}_2)_4]^{2+}$ связан с SbF_6^- F -мостиками в *транс*-положении, также образуя цепочку $[\text{Cu}(\eta^1-\text{XeF}_2)_4]-(\text{транс}-\eta^2-\text{SbF}_6)_2-$

Таблица 8. Кристаллографические параметры некоторых координационных соединений XeF₂ и KrF₂

Параметр	[Cd(XeF ₂) ₅](PF ₆) ₂	[Ca(XeF ₂) ₃](PF ₆) ₂	Cu(XeF ₂) ₂ (SbF ₆) ₂	Cu(XeF ₂) ₄ (SbF ₆) ₂
Пр. гр., Z	<i>Pna</i> 2 ₁ , 4	<i>Pna</i> 2 ₁ , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2	<i>I</i> 4, 2
<i>a</i> , Å	14.339(13)	14.082(2)	5.5828(19)	11.089(7)
<i>b</i> , Å	8.366(8)	17.177(12)	14.741(5)	11.089(7)
<i>c</i> , Å	17.215(16)	8.4700(15)	9.118(3)	8.278(6)
β, град			90.982(3)	
<i>D</i> _x , г/см ³	3.784	4.049	3.867	
<i>V</i> , Å ³	2065(3)	2048.8(15)	750.2(4)	1017.8(12)
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	200	200
Параметр	[BrOF ₂][AsF ₆] · 2KrF ₂	[BrOF ₂][AsF ₆] · 2XeF ₂	[Sr ₃ (XeF ₂) ₁₀] · (PF ₆) ₆	[Pb ₃ (XeF ₂) ₁₁] · (PF ₆) ₆
Пр. гр., Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , 4	<i>C</i> 2/ <i>m</i> , 2
<i>a</i> , Å	5.7166(6)	5.9282(3)	11.778(6)	13.01(3)
<i>b</i> , Å	13.644(2)	13.9789(8)	12.497(6)	11.437(4)
<i>c</i> , Å	15.105 (2)	15.3983(9)	34.60(2)	18.487(7)
β, град	111.446(4)	111.859(2)	95.574(4)	104.374(9)
<i>D</i> _x , г/см ³	3.431	3.710	3.703	4.180
<i>V</i> , Å ³	1096.6(2)	1184.3(1)	5069(4)	2665(6)

[Cu(η¹-XeF₂)₄]. Благодаря изменению координационной сферы [Cu(XeF₂)₄](SbF₆)₂ молекулы XeF₂ испытывают меньшую деформацию: Xe1–F3, 1.939(4) Å; Xe1–F2, 2.094(5) Å, ∠F2–Xe1–F3 = 177.0(2)° (рис. 7).

В [62] обнаружено, что при взаимодействии XeF₂ с *цис*-(HO)₂TeF₄ образуется нерастворимый полимер (XeO₂TeF₄)_n, устойчивый до 350 К. Авторами [62] показано, что в результате реакции между *цис*-(HO)₂TeF₄ и Xe₂F₃⁺AsF₆⁻ образуется соль состава FXe–O–TeF–O–Xe⁺AsF₆⁻, перекристаллизация которой в безводном HF дает кристаллический полимер состава HF · HO–TeF₄–O–Xe⁺AsF₆⁻. В соответствии с его кристаллической структурой: *a* = 5.0474, *b* = 7.5893, *c* = 1.3873 Å; α = 90.14°, β = 95.74°, γ = 99.67°; *P*1̄; Z = 2 сделан вывод, что координационное число ксенона КЧ ~ 1 в отличие от других соединений ксенона.

До недавнего времени единственными примерами соединений, в которых формально *sp*²-гибридизованный атом азота связан с ксеноном, были XeF⁺ аддукты *s*-трифтортиазина и некоторых перфторпиридинов. В [63] из раствора [F₃S≡NXeF][AsF₆] в растворителе N≡SF₃ кристаллизацией при 263 К была выделена соль [F₄S=N–Xe–N≡SF₃][AsF₆], в которой методами рентгенографии монокристалла (100 К) идентифицирован катион [F₄S=N–Xe---N≡SF₃]⁺. Длина связи Xe–N (2.079 Å) в катионе является наиболее короткой среди известных Xe–N связей в соединениях. Ка-

тион F₄S = NXe⁺ взаимодействует с N≡SF₃ посредством Xe---N донорно-акцепторной связи (2.583 Å), которая существенно длиннее первичной Xe–N связи (2.079 Å), но короче суммы ван-дерваальсовских радиусов Xe и N (3.71 Å).

В [64, 65] получены новые соединения [BrOF₂][AsF₆] · 2XF₂ (X = Kr, Xe), проведены исследования их кристаллической структуры (*T* = 100 К) (табл. 8). Структура [BrOF₂][AsF₆] · 2KrF₂ (рис. 8) построена из изолированных молекулярных единиц и представляет собой пример KrF₂, координированного к атому основной группы. Длина связи Kr–F в обеих молекулах KrF₂ составляет: Kr1–F4 – 1.840 Å, Kr2–F6 – 1.847 Å, а связь Kr–F_{мост} длиннее: Kr1–F3 – 1.94 Å, Kr2–F5 – 1.933(4) Å. Последние величины заметно отличаются для солей KrF⁺ и Kr₂F₃⁺: KrF⁺AsF₆⁻ (Kr–F_{мост} = 2.131 Å), KrF⁺SbF₆⁻ (Kr–F_{мост} = 2.140 Å), Kr₂F₃⁺AsF₆⁻ · KrF⁺AsF₆⁻ (Kr–F_{мост} = 2.061, 2.049, 2.106 Å), Kr₂F₃⁺SbF₆⁻ · KrF₂ (Kr–F_{мост} = 2.027, 2.046 Å) [49]. Это связано с тем, что связь Kr–F_{мост} в [BrOF₂][AsF₆] · 2KrF₂ имеет существенно более ковалентный характер, чем в других солях KrF⁺ и Kr₂F₃⁺, а молекулы KrF₂ являются не донорами F-атомов, а лигандами. При этом обе молекулы KrF₂ сохраняют линейную геометрию: ∠F3–Kr1–F4 и ∠F5–Kr2–F6 равны 179.9° и 178.7° соответственно. Установлено, что происходит передача заряда к BrOF₂ от двух лигандов KrF₂ (по 0.1e) и AsF₆⁻ (0.05e). Существенная поляризация

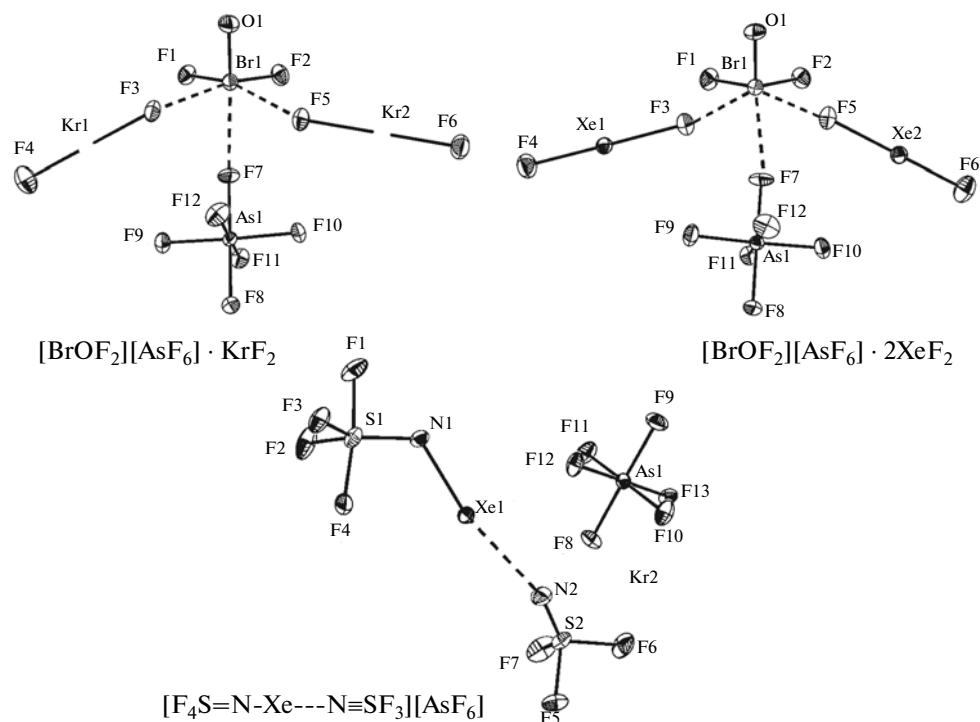


Рис. 8. Структура $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{XF}_2$ ($X = \text{Xe}, \text{Kr}$) и $[\text{F}_4\text{S}=\text{N}-\text{Xe}-\text{N}=\text{SF}_3][\text{AsF}_6]$.

происходит также в пределах лигандов KrF_2 , что увеличивает анионный характер мостиковых F-атомов, т.е. имеет место электростатическое взаимодействие положительно заряженного атома Br с окружающими F-атомами.

Соединение $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{XeF}_2$ изоморфно с $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{KrF}_2$ и имеет несколько больший объем кристаллической ячейки (табл. 8). Оба лиганда XeF_2 практически линейны: $\angle \text{F3}-\text{Xe1}-\text{F4}$ и $\angle \text{F5}-\text{Xe2}-\text{F6}$ равны 178.4° и 179.8° соответственно. Длина связи $\text{Xe}-\text{F}$ (1.960, 1.956 Å) короче, чем в твердом XeF_2 (2.00 Å), а расстояния $\text{Xe}-\text{F}_{\text{мост}}$ (2.052, 2.053 Å) сравнимы с аналогичными для солей $[\text{M}_k(\text{XeF}_2)_m](\text{PF}_6)_n$ (2.026–2.087 Å) [59, 60]. Различие между структурами $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{XF}_2$ ($X = \text{Kr}, \text{Xe}$) заключается в более коротком расстоянии $\text{Br}-\text{F}_{\text{мост}}$ в соли с $X = \text{Xe}$ (2.292, 2.306 Å) по сравнению в соль с $X = \text{Kr}$ (2.318, 2.356 Å), что объясняется большей полярностью $\text{Xe}-\text{F}$ связей.

В [59, 60, 66] показано, что молекулы XeF_2 могут выполнять функцию мостикового лиганда $(\text{XeF}_2)_{\text{мост}}$, каждый из которых соединяется с двумя атомами металлов, образуя бесконечные цепочки $(-\text{M}-\text{F}-\text{Xe}-\text{F}-\text{M}-\text{F}-\text{Xe}-\text{F}-)$. Авторами этих работ в системе $\text{MF}_2/\text{PF}_5/\text{XeF}_2$ /безводный HF были выделены соли $[\text{Sr}(\text{XeF}_2)_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Pb}(\text{XeF}_2)_3](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Sr}_3(\text{XeF}_2)_{10}](\text{PF}_6)_6$, $[\text{Pb}_3(\text{XeF}_2)_{11}](\text{PF}_6)_6$.

Соль $[\text{Sr}_3(\text{XeF}_2)_{10}](\text{PF}_6)_6$ содержит два независимых центра Sr с КЧ = 10 в необычной координационной сфере в виде четырехшапочной тригональной призмы (рис. 9). В результате молекулы $(\text{XeF}_2)_{\text{мост}}$ и один мостиковый анион PF_6^- , связанные с центральным атомом, образуют 3D-структуры.

Соль $[\text{Pb}_3(\text{XeF}_2)_{11}](\text{PF}_6)_6$ представляет собой трехмерную сетеподобную структуру общей формулы $\{[\text{Pb}_3(\text{XeF}_2)_{11}](\text{PF}_6)_6\}_n$ и имеет в своем составе некоординированные (“свободные”) молекулы XeF_2 , находящиеся в кристаллической решетке за счет своих электростатических свойств. Эта структура также имеет два независимых центра Pb, один из которых обладает уникальной кубической координационной сферой, образованной F-атомами восьми молекул XeF_2 . Вторым атомом Pb с КЧ = 9 образует сферу в виде трехшапочной тригональной призмы, характерную для соединенный Pb (рис. 9).

В НИЦ “Курчатовский институт” проведен цикл исследований физико-химических и спектроскопических свойств комплексных соединений аномально сильной льюисовской кислоты AuF_5 с металлами IA и IIA групп. Было показано, что KrF_2 взаимодействует с металлическим золотом в безводном HF в присутствии фторидов металлов с образованием комплексных гексафторуратов общей формулы $\text{M}^I\text{Au}^V\text{F}_6$ ($\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$,

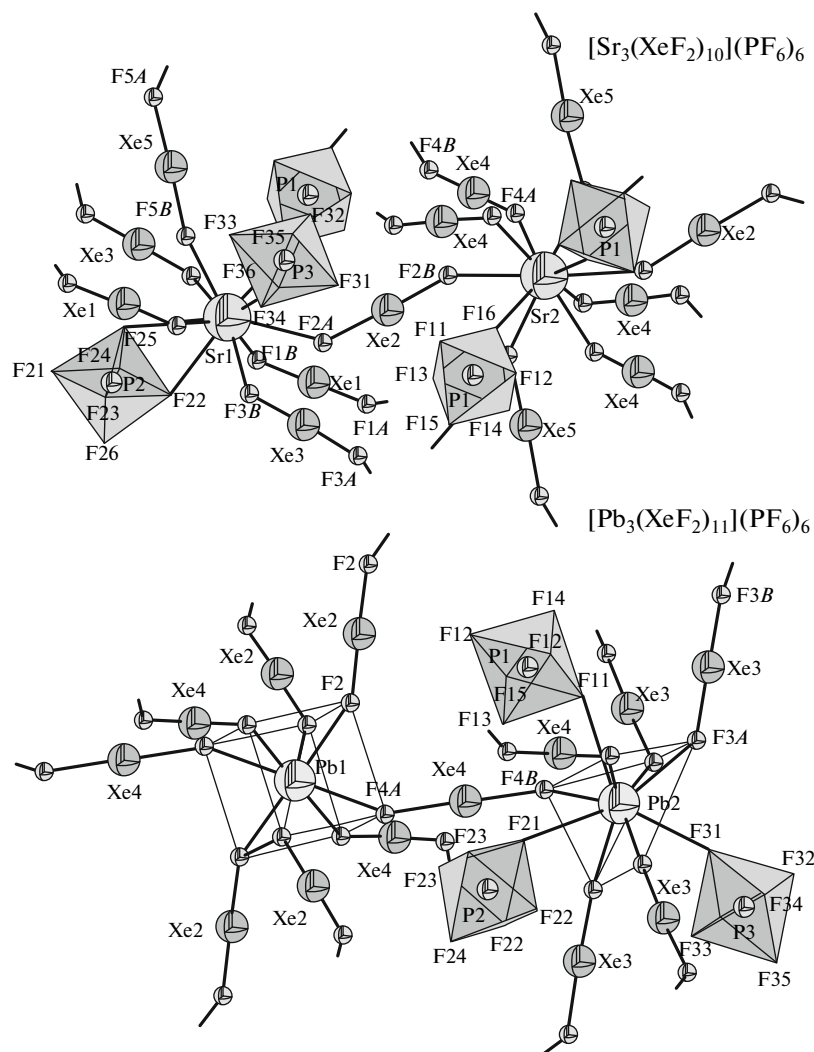


Рис. 9. Структура солей $[\text{Sr}_3(\text{XeF}_2)_{10}](\text{PF}_6)_6$ и $[\text{Pb}_3(\text{XeF}_2)_{11}](\text{PF}_6)_6$.

Rb, Cs) и бис-гексафторауратов $M^{\text{II}}(\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_6)_2$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$).

Бис-гексафтораураты $\text{Mg}(\text{AuF}_6)_2$ и $\text{Ca}(\text{AuF}_6)_2$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии: $a = 4.938, c = 7.714$ и $a = 5.019, c = 8.428 \text{ \AA}$ соответственно, $Z = 1$, пр. гр. $P\bar{4}$, а $\text{Sr}(\text{AuF}_6)_2$ и $\text{Ba}(\text{AuF}_6)_2$ – в кубической сингонии ($a = 9.535(6)$ и $a = 9.901(3) \text{ \AA}$ соответственно, $Z = 4$, пр. гр. $P\bar{4}3m$ или $P23$).

В результате последующего взаимодействия бис-гексафторауратов с Krf_2 синтезированы новые соединения переменного состава (клатраты) $M^{\text{II}}(\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_6)_2 \cdot n\text{Krf}_2$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba}; n = 0-4$). Исследования спектров КР этих соединений показали, что они заметно отличаются от спектров бис-гексафторауратов. В спектрах этих соединений дополнительно к линиям аниона AuF_6^- наблюдаются линии, отвечающие валентным колебаниям $\nu_1(\Sigma_g^+)$ Krf_2 . Частота колебания связи $\text{Kr}-\text{F}$ моле-

кул Krf_2 , внедренных в кристаллическую решетку бис-гексафторауратов, на $10-30 \text{ см}^{-1}$ смещена в коротковолновую часть спектра относительно частоты колебания $\nu_1(\Sigma_g^+)$ несвязанной молекулы Krf_2 , равной 462 см^{-1} . Расщепление линии $\nu_1(\Sigma_g^+)$ на две и более линий свидетельствует о наличии нескольких кристаллически ориентированных модификаций Krf_2 в составе соединений $M^{\text{II}}(\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_6)_2 \cdot n\text{Krf}_2$. На рис. 10а в качестве примера приведены спектры $\text{Ba}(\text{AuF}_6)_2 \cdot n\text{Krf}_2$ в зависимости от числа внедренных в его кристаллическую решетку молекул Krf_2 . Видно, что по мере увеличения n наблюдается появление и рост линий с частотами в области 472 и 496 см^{-1} , отвечающих колебанию связи $\text{Kr}-\text{F}$ двух различных кристаллических модификаций, внедренных в решетку бис-гексафтораурата молекул Krf_2 . При этом частота линии 472 см^{-1} практически не зави-

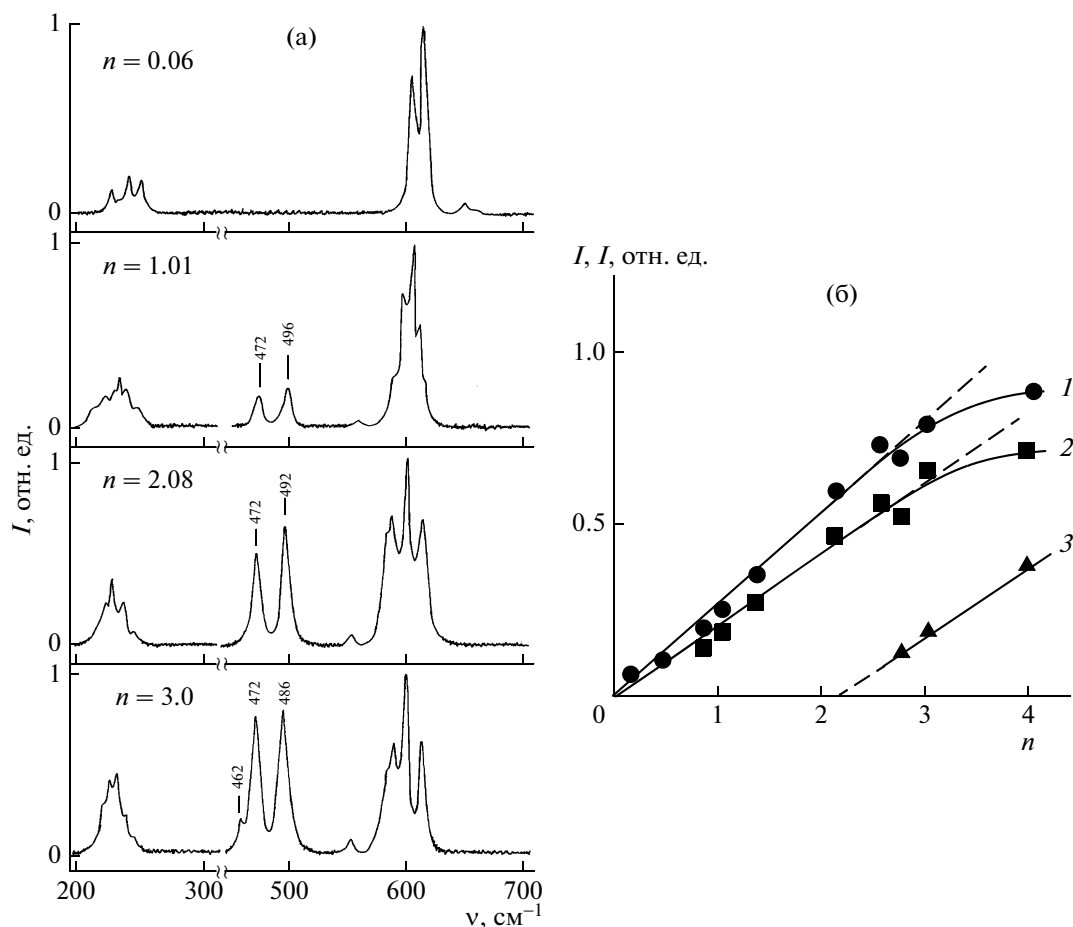


Рис. 10. Спектры КР $\text{Ba}(\text{AuF}_6)_2 \cdot n\text{Krf}_2$ в зависимости от величины n (а) и зависимости относительных интенсивностей линий с частотами 496 (1), 472 (2) и 462 cm^{-1} (3) от величины n (б).

сит от n , а частота линии вблизи 500 cm^{-1} сдвигается в длинноволновую область с 496 cm^{-1} до 484 cm^{-1} . Это свидетельствует о том, что с увеличением количества внедренных в решетку молекул Krf_2 их взаимодействие с бис-гексафторауратом становится слабее. В процессе исследования спектров КР $M^{\text{II}}(\text{AuF}_6)_2 \cdot n\text{Krf}_2$ было также обнаружено, что увеличение n приводит к появлению и росту (кроме линий 496 и 472 cm^{-1}) еще одной линии – с частотой 462 cm^{-1} , которая отнесена к валентному колебанию $\nu_1(\Sigma_g^+)$ практически несвязанных молекул дифторида криптона, слабо взаимодействующих с бис-гексафторауратом. На рис. 10б представлены зависимости относительных интенсивностей линий с частотами 496, 472 и 462 cm^{-1} от величины n . Как видно из этого рисунка, зависимости интенсивности линий 496 и 472 cm^{-1} от n (линии 1 и 2 соответственно) до значения 2.5 имеют линейный характер. При дальнейшем увеличении n линейный характер этих зависимостей нарушается, причем это происходит в результате появления слабо связанных мо-

лекул Krf_2 , интенсивность линий которых ($\nu = 462 \text{ cm}^{-1}$) линейно растет с увеличением n . Линия 3 на рис. 10б отсекает на оси абсцисс отрезок области n , при которых в решетке бис-гексафтораурата присутствуют только связанные, взаимодействующие с $M^{\text{II}}(\text{AuF}_6)_2$ молекулы Krf_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал свидетельствует о том, что к настоящему времени накоплен огромный объем информации о физико-химических свойствах бинарных и комплексных соединений фторидов благородных газов, в том числе сведений о многообразии проявлений структурных особенностей в этих соединениях в различных агрегатных состояниях. По результатам последних исследований обозначился новый поворот в химии благородных газов – направленный синтез координационных соединений с необычными структурными характеристиками [60, 65, 66, 68], особо устойчивых многослойных полимерных соединений, Хе- и Кг-содержащих макромолекул и

др. [62, 68, 69]. Появляются сообщения о возможности синтеза анионов XeF_3^- , XeOF_3^- [70, 71], фторсодержащих соединений аргона [72, 73].

В литературе известно более 200 химических производных фторидов Хе и Кг, некоторые из которых используются в науке и технике, но остается неясным ряд вопросов, касающихся природы химических связей в этих соединениях, трансформации молекулярной и кристаллической структуры при различных условиях, механизмов образования и ориентации молекул XeF_2 и KrF_2 в клатратоподобных и полимерных образованиях.

Ответы на некоторые из этих вопросов могут быть получены из данных структурного анализа с привлечением других методов [74], в частности быстро развивающегося метода терагерцовой спектроскопии [75]. Возможно привлечение теоретических методов, например гибридных методов квантовой механики – молекулярной механики (КМ/ММ) [76]. Сочетание этих методов с имеющимися структурными методами может дать возможность однозначной интерпретации особенностей строения соединений фторидов ксенона и криптона различного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartlett N. // Proc. Chem. Soc. 1962. P. 218
2. Noble Gas Compounds / Ed. Hyman H.H. Chicago: The University of Chicago Press, 1963. 404 p.
3. Holloway J.H. Noble Gas Chemistry. London: Methuen, 1968. 213 p.
4. Bartlett N., Sladky F.O. // The chemistry of krypton, xenon and radon / Eds. Bailor J.C., Trotman A.F. New York: Pergamon Press, 1973. V. 1. P. 213.
5. Нейдинг А.Б., Соколов В.Б. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 12. С. 2146.
6. Легасов В.А. // Вестн. АН СССР. 1975. № 12. С. 3.
7. <http://nonorganic.chemistry.org/hist.html>
8. Hawkins D.T., Falconer W.E., Bartlett N. Noble Gas Compounds. A Bibliography: 1962-1976. New York: Plenum Press, 1978. 179 p.
9. Макеев Г.Н., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б. // Химия плазмы. Вып. 2 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат, 1975. С. 62.
10. Чайванов Б.Б., Соколов В.Б., Спиринов С.Н. // Препринт ИАЭ №4936/13. М.: ИАЭ, 1989. 28 с.
11. Synthetic Fluorine Chemistry / Eds. Olah G.A. et al. New York: Wiley Inter Science, 1992. 402 p.
12. Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Fluorine-containing reagents / Ed. Paquette L.A. Chichester: Wiley, 2007. 712 p.
13. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. 1024 p.
14. High Power Laser Handbook / Eds. Injeyan H., Goodno G. New York; London: McGraw-Hill Professional, 2011. 624 p.
15. Климов В.Д., Прусаков В.Н., Соколов В.Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1077.
16. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: Издательский центр “Академия”, 2007. 352 с.
17. Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Principles of Structure and Reactivity. 4-th edn. New York; London: Prentice Hall, 1997. 964 p.
18. Žemva B. // Noble Gases. Encyclopedia of Inorganic Chemistry / Ed. King R.B. New York: Wiley, 1994. V. 5. P. 2660.
19. Schrobilgen G.J., Wahlen J.M. // Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 1995. V. 13. P. 38.
20. Schrobilgen G.J. // Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Academic Press, 2002. V. 10. P. 449.
21. Christe K.O. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2001. V. 40. P. 1419.
22. <http://www.newchemistry.ru/>; <http://www.omnexus.com/>
23. Nanotechnology: Global Strategies, Industry Trends and Applications / Ed. Schulte J. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2005. 194 p.
24. Nomura K., Kobayashi M. // Ionics. 2008. V. 14. № 2. P. 131.
25. Филиппов А.А., Рыжков А.В., Соколов В.Б. // Сб. матер. IV Всерос. конф. по наноматериалам (НАНО-2011). Москва, 2011. С. 146
26. Гейм А., Новоселов К. Случайный путь к графену // Нобелевская лекция по физике 2010 г. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim-lecture.html.
27. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 233.
28. Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al. // Small. 2010. V. 10. № 20. P. 1.
29. Balooch M., Siekhaus W.J. // Nanotechnology. 1996. V. 7. № 4. P. 356.
30. Gerber R.B. New Chemistry of the Noble Gas Elements: Novel Molecules, Polymers and Clusters // <http://www.weizmann.ac.il/ICS/booklet/gerber.pdf>.
31. Tavcar G., Tramsek M., Bunic T. et al. // J. Fluor. Chem. 2004. V. 125. № 11. P. 1579.
32. Catton R.S., Mitchell K.A.R. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 17. P. 2695.
33. Гиллеспи Р., Харгиттау И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
34. Collins G.A.D., Cruickshank D.W.J., Breeze A. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1974. V. 70. № 2. P. 393.
35. Соколов В.Б., Прусаков В.Н. // Атомная энергия. 1971. Т. 31. № 3. С. 990.
36. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 218 с.
37. Trindle C., Datta S., Bouman T. // Int. J. Quant. Chem. 1977. V. 11. P. 627.
38. Klobukowski M., Husinaga S., Sejio L., Barandiaran Z. // Theor. Chim. Acta. 1987. V. 71. P. 237.
39. Набиев Ш.Ш. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 560.

40. Seppelt K., Lentz D. // Progress Inorg. Chem. 1982. V. 29. P. 167.
41. Набиев Ш.Ш., Климов В.Д., Ходжиев Б.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2125.
42. Nabiev Sh.Sh. // Spectrochim. Acta. Pt A. 2000. V. 56. P. 1589.
43. Nabiev Sh.Sh., Sukhanov L.P. // Proc. SPIE. 2000. V. 4063. P. 56.
44. Li W.-K., Zhou G., Mak T.C.W. Advanced structural inorganic chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2008. 819 p.
45. Elliott H.A., Lehmann J.F., Mercier H.P.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 18. P. 8504.
46. Kim M., Debessai M., Yoo C.S. // Nat. Chem. 2010. V. 2. № 9. P. 784.
47. Блок С., Пьермарини Г. // УФН. 1979. Т. 127. С. 706.
48. McCreery R.L. Raman spectroscopy for chemical analysis. New York: John Wiley and Sons, 2000. 420 p.
49. Lehmann J.F., Dixon D.A., Schrobilgen G.J. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 13. P. 3002.
50. Hoyer S., Emmeler T., Seppelt K. // J. Fluor. Chem. 2006. V. 127. P. 1415.
51. Nabiev Sh.Sh., Sokolov V.B., Spirin S.N. // J. Fluor. Chem. 1992. V. 58. P. 312.
52. Набиев Ш.Ш. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 715.
53. Fir B.A., Gerken M., Pointner B.E. et al. // J. Fluor. Chem. 2000. V. 105. № 1. P. 159.
54. Никитин И.В. Фториды и оксифториды галогенов. М.: Наука, 1989. 118 с.
55. Набиев Ш.Ш. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2016.
56. Veera R.K. // Symmetry and Spectroscopy of Molecules. Delhi: New Age Science, 2009. P. 250.
57. Набиев Ш.Ш. // Тез. докл. XXIII съезда по спектроскопии. Звенигород, 2005. С. 147.
58. Tramšek M., Žemva B. // Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 105.
59. Bunic T., Tramšek M., Tavčar G., Žemva B. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 3. P. 1038.
60. Bunic T., Tramšek M., Tavčar G., Žemva B. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 5276.
61. Mazej Z., Goreshnik E. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 4209.
62. Turowsky L., Seppelt K. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 17. P. 3226.
63. Smith G.L., Schrobilgen G.J. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 16. P. 7714.
64. Brock D.S., de Pury J.J.C., Mercier H.P.A. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 14. P. 6673.
65. Brock D.S., de Pury J.J.C., Mercier H.P.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 10. P. 3533.
66. Bunič T., Tramšek M., Goreshnik E., Žemva B. // Solid State Sci. 2008. V. 10. № 11. P. 1511.
67. Chaivanov B.B., Nabiev Sh.Sh., Sokolov V.B., Spirin S.N. // J. Fluor. Chem. 1991. V. 54. P. 12.
68. Ansbacher T., Gerber R.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 36. P. 4175.
69. Avramopoulos A., Serrano-Andrés L., Li J. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 214102.
70. Brock D.S., Mercier H.P., Schrobilgen G.J. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 31. P. 10935.
71. Vasdev N., Moran M.D., Tuononen H.M. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 19. P. 8997.
72. Khriachtchev L., Pettersson M., Runeberg N. et al. // Nature. 2000. V. 406. P. 874.
73. Li T.H., Mou C.H., Chen H.R., Hu W.P. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 9241.
74. Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry / Ed. Scott R.A. New York: Wiley InterScience, 2007. 594 p.
75. Zhang X.C., Xu J. Introduction to THz Wave Photonics. New York; London: CRC Press, 2009. 248 p.
76. Combining Quantum Mechanics and Molecular Mechanics. Some Recent Progresses in QM/MM Methods / Eds. Canuto S., Sabin J.R. New York: Academic Press, 2010. 432 p.