

На правах рукописи

Детков Дмитрий Генрихович

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ
СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА(II).**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кокунов Юрий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Раков Эдуард Григорьевич

доктор химических наук
Сергиенко Владимир Семенович

Ведущая организация: Московская Государственная
Академия тонкой химической
технологии им.М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится 7 октября в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан « 5 » сентября 2003г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

Кандидат химических наук



Л.И.Очертянова

2003-A
13598

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. В последнее десятилетие синтез и изучение строения полимерных координационных соединений одно- и двухвалентных металлов составляют важное направление исследований по конструированию полимерных и супрамолекулярных систем. Такие соединения дают возможность получать микропористые материалы, обладающие полостями и каналами наноразмерного порядка с наличием в них определенных функциональных групп. Предполагается, что размер и форма полостей зависит от природы противоиона. Оксоанионы или ионы фтора выполняют мостиковую функцию при формировании полимерной структуры неорганического аниона, имеющего одно-, двух- или трехмерное строение. Соединения подобного типа возможно использовать для получения молекулярных сит, ионообменников и в специфических каталитических процессах.

На сегодняшний день наименее исследованными в данной области являются полимерные координационные соединения олова(II), что можно объяснить сложностью работы с двухвалентным оловом вследствие его окисления до четырехвалентного состояния. Значительное влияние на строение полученных соединений оказывает неподеленная пара электронов (НЭП). Представлялось актуальным в рамках данной работы получить смешанные соединения олова(II), в которых полимеризация может осуществляться как за счет мостиковых ионов фтора, так и оксоанионов.

Цель работы. Разработка методов получения, выделение в монокристаллическом виде и определение строения полимерных координационных соединений олова(II) с мостиковыми оксоанионами и ионами фтора, определение общего мотива полимерных цепей, лент и слоев и установление наличия в них полостей и каналов.

Научная новизна.

- Разработаны методы синтеза координационных полимерных фторсодержащих соединений олова(II) с двухзарядными оксоанионами (SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-}). Установлено, что мостиковые двухзарядные оксоанионы и ионы фтора способствуют образованию неорганических полимерных анионных цепей, лент или слоев, в полостях между которыми

108
LKA
тербург
544
MSB

располагаются неорганические и органические противоионы. Оксоанионы проявляют свойства би-, три- и тетраденатно-мостиковых лигандов.

- Впервые при исследовании взаимодействия дифторида олова(II) с солями, содержащими слабокоординирующийся лиганд NO_3^- , получены соединения, содержащие нейтральный димерный $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$ и тримерный $[\text{Sn}_3\text{F}_6]$ комплексы. Установлены их структуры и показаны особенности образования мостиковых связей $-\text{F}-\text{Sn}-\text{F}-\text{Sn}-$.
- Показано, что синтез смешанных полимерных координационных соединений олова(II) с общей формулой $\text{M}[\text{SnFL}]$ ($\text{M}=\text{SO}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-}) возможен при невысоких температурах в водных растворах при определенных соотношениях реагирующих компонентов и значениях pH.

Практическая ценность. Практическая ценность результатов работы заключается в разработке методов направленного синтеза полимерных координационных соединений олова(II). Полученные результаты могут быть использованы как для выявления общих закономерностей комплексообразования, так и при разработке на основе полимерных соединений олова(II), содержащих полости и каналы наноразмерного порядка, новых функциональных микропористых материалов.

На защиту выносятся.

1. Синтез фторсодержащих координационных полимерных соединений олова(II), содержащих одно- и двухзарядные оксоанионы NO_3^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} и установление условий их образования в водных растворах.
2. Исследование строения полученных соединений, а также определение общего мотива полимерных цепей, лент, слоев и наличия в них полостей и каналов, в которых размещаются положительно заряженные противоионы.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на XX Международной Чугаевской конференции по коорд. химии (г.Ростов-на-Дону, 2001), Международной конференции «3rd European congress of engineering chemistry» (г.Нюрнберг, 2001), Международном симпозиуме «13th European Symposium on Fluorine Chemistry» (г. Бордо, 2001), II Международном симпозиуме «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (г. Казань, 2002), 15м Международном конгрессе «Chemical and Process Engineering» (г.Прага, 2002), 14ой Международной конференции «Physical Methods in

Coordination and Supramolecular Chemistry» (г.Кишинев, 2002), III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003). Работа была поддержана грантами РФФИ №00-03-32580, 00-15-97432, 00-03-06611, 03-03-32561. Работа отмечена третьей премией на конкурсе научных работ ИОНХ им.Н.С.Курнакова в 2001 году.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии. Общий объем диссертации *111* страницы, в том числе рисунков *44* и таблиц *1*. Список цитируемой литературы включает *26* наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и сформулированы цели работы.

- I. **Обзор литературы.** Литературный обзор состоит из трех глав, в которых описаны основные методы синтеза и строение координационных соединений олова(II) с изолированной и полимерной структурой, образование которой возможно за счет мостиковых атомов фтора и кислорода.
- II. **Экспериментальная часть.** В главе приведены методики синтеза новых соединений с данными химического анализа, ИК-спектров, а также описаны приборы, используемые для проведения физико-химических исследований. Элементный анализ на определение содержания С, Н, N и S проводили на CHNS-анализаторе фирмы «Carlo Erba». ИК-спектры регистрировали на приборах «Specord» M-75 и M-80 в диапазоне длин волн 400- 4000см⁻¹. Образцы готовили в виде паст в вазелиновом масле. Исследования ЯМР проводили на приборе «Bruker AC-200» на ядрах ¹¹⁹Sn, химические сдвиги измеряли относительно внешнего эталона Sn(CH₃)₄. Термогравиметрический анализ полученных соединений проводился с помощью термоанализатора TGA 7000 (ULVAK SINCURIKO, Япония) на воздухе в интервале

температур 20-850°C в платиновых тиглях¹. Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре «Enraf Nonius CAD-4»².

III. Обсуждение результатов.

Синтез и строение смешанных фторсульфатных координационных соединений олова(II).

Первым этапом работы являлось исследование взаимодействия дифторида олова с соединениями, содержащими координирующиеся с ионом олова(II) ацидиолганды (HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-}), предполагая, что введение в координационное окружение олова(II) двухзарядных оксоанионов будет способствовать образованию полимерной структуры.

Синтез $\text{M}[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ ($\text{M}=\text{K}(\text{I})$, $\text{NH}_4(\text{II})$) был осуществлен путем взаимодействия твердого SnF_2 с K_2CO_3 или NH_4HCO_3 в разбавленной серной кислоте ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:10$), взятой в избытке (рН3), при мольном отношении 1:1.

В ИК-спектрах I и II отмечены полосы поглощения колебаний сульфато-группы – (I) $\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$ 988, 1072 cm^{-1} , $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ 600 cm^{-1} , (II) $\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$ 975, 1010 cm^{-1} , $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ 625 cm^{-1} . В обоих случаях частоты колебания связи Sn-F находятся при 470 и 450 cm^{-1} , соответственно.

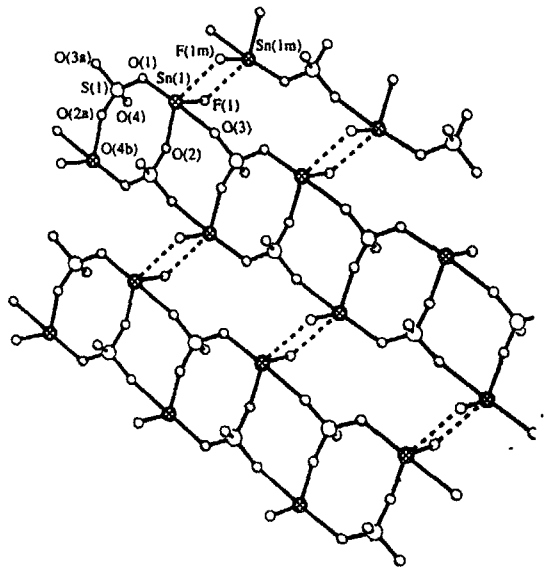


Рис.1 Фрагмент слоя в структуре I

¹ Термогравиметрическое исследование выполнено д.х.н. В.А.Кежко (ИОНХ РАН)

² Рентгеноструктурные эксперименты выполнены к.х.н. Ю.Е.Горбуновой в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова

По данным РСА в I атом олова имеет в ближайшем окружении атом фтора (Sn-F 2.043(3)Å) и три атома кислорода от трех сульфатогрупп (Sn-O 2.237(5)-2.434(5)Å), в результате чего координационным полиэдром олова(II) является искаженная тригональная бипирамида с НЭП в экваториальной плоскости. Сульфатогруппа играет роль тридентатного мостика между полиэдрами олова(II), образуя бесконечные ленты $[\text{Sn}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2]_n^{2-}$, состоящие из 8 членных биметаллоциклов. Связь между лентами осуществляется с помощью слабых взаимодействий Sn...F 2.690(3)Å, приводя к образованию слоистой структуры (рис.1). В структуре установлено наличие полостей, в которых располагаются катионы калия. Размер таких полостей, определенный как кратчайшее расстояние между атомами олова соседних слоев, составил 6.91Å.

В структуре II полиэдры атомов олова(II) также построены в виде тригональных бипирамид (Sn-F 2.013(3)Å, Sn-O 2.196(4) – 2.523(4)Å). Тридентатно-мостиковые сульфатогруппы объединяют их в слои, сформированные из 12 членных циклов состава $[\text{Sn}_3\text{F}_3(\text{SO}_4)_3]_n^{3-}$ (рис.2). Катионы аммония

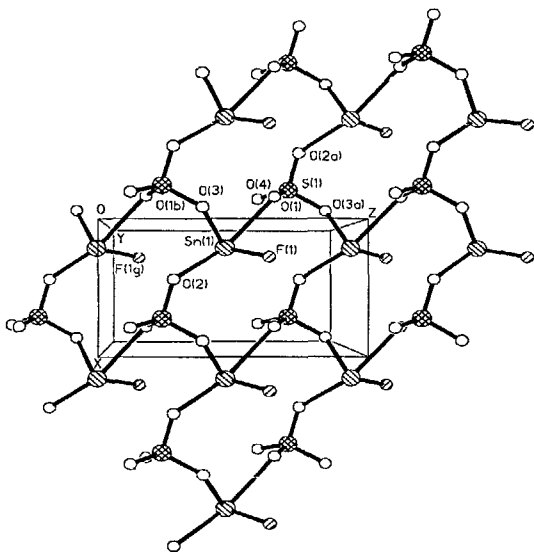


Рис.2 Фрагмент слоя в структуре II

расположены между слоями и скрепляют их с помощью водородных связей N...F (N...F 2.824(5)-2.880(5)Å) и N-H...O (N...O 2.940(6)-2.955(6)Å). Размер образующихся в структуре полостей составляет 7.13Å.

Соединения $(\text{H}_2\text{En})_0.5[\text{SnF}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) и $\text{M}[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ ($\text{M} = (\text{H}_2\text{TMD})_0.5^+$ (IV), $((4,4'\text{-bipy})\text{H}_2)_0.5^+$ (V)) были получены по аналогичной методике для I и II. Выход во всех случаях в среднем составил 45-50%. При этом в качестве катиона были использованы протонированные органические амины различной степени

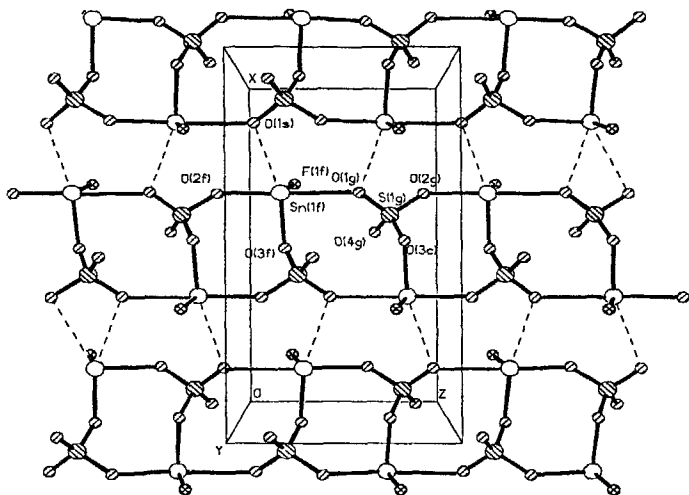


Рис.3 Фрагмент слоя в структуре III
вдоль направления [010].

протяженности. Предполагалось, что они будут оказывать влияние на строение соединений и размер образующихся в структуре пустот.

Кристаллическая структура комплекса III построена из циклических димерных комплексов олова $[\text{Sn}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, катионов этилендиаммония $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}$ и молекул воды. В структуре атомы олова связаны с атомом фтора и тремя атомами кислорода, образуя координационный полиэдр в форме искаженной тригональной бипирамиды. Расстояния Sn-F 2.017(2)Å, Sn-O 2.283(3)÷2.600(3)Å. С помощью двух тридентатно-мостиковых сульфатогрупп атомы олова связаны в 8-членные биметаллоциклы, объединенные в полимерные ленты состава $[\text{Sn}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)_2]_n^{2n-}$ (рис.3). Ленты, в свою очередь, взаимодействуют с друг другом с помощью слабых контактов Sn...O 2.903(3)Å, образуя слои, перпендикулярные направлению [010]. Катионы этилендиаммония и молекулы воды находятся между ними, соединяя их водородными связями N-H...F(O) и O_w-H...F(O), длины N(O)...F(O) в которых составляют 2.753(7)- 3.133(4)Å.

Как и в III, в структуре IV координационным полиэдром атома олова(II) является искаженная тригональная бипирамида (Sn-F 1.999(3)Å, Sn-O 2.268(5)÷2.665(4)Å). В отличие от III, слои в структуре сформированы из сопряженных 12-членных триметаллоциклов состава $[\text{Sn}_3\text{F}_3(\text{SO}_4)_3]$, связь между

атомами олова(II) в которых осуществляется с помощью тридентатно-мостиковых сульфатогрупп. Катионы тетраметилендиаммония располагаются в полостях между слоями, скрепляя их с помощью системы водородных связей N-H...F (N...F 2.786(5)-2.898(5)Å) и N-H...O (N...O 3.049(6)-3.201(6)Å) (рис.4). Размер образующихся в структурах полостей для соединений III и IV составляет 7.21 и 7.73Å, соответственно.

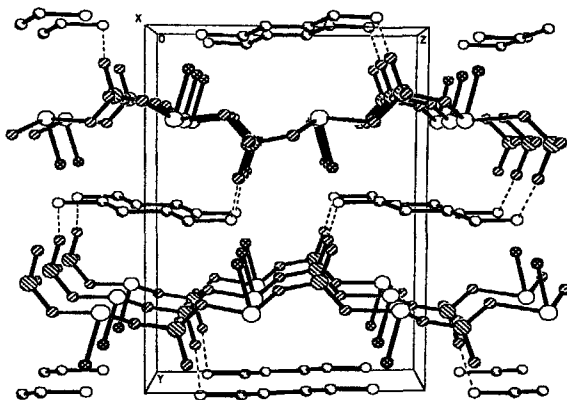


Рис.4 Общий вид структуры IV вдоль направления [100]

Для соединения IV термогравиметрический анализ показал, что первый эффект на дифференциальной термической кривой в интервале 250 – 300^oC соответствует потере массы 28,1%. Это согласуется с частичным разложением катионной и анионной частей соединения с удалением серы и азота в виде SO₂ и аммиака. Полное разложение вещества отмечено при 485^oC.

Иное координационное окружение имеет атом олова(II) в V. В данном случае в состав координационной сферы атома олова входит два фтора (Sn-F 2.062(2)Å и 2.450(2)Å) и два атома кислорода (Sn-O 2.149(2) и 2.313(3)Å). Сульфатогруппы в соединении выполняют бидентатно-мостиковую функцию, объединяя полиэдры олова(II) в бесконечные цепочки [SnF(SO₄)_n]ⁿ⁻, вытянутые в направлении [100]. Пары таких полимерных цепей объединяются двойным фторным мостиком в ленты [Sn₂F₂(SO₄)_{2n}]²ⁿ⁻. Ленты объединены слабыми взаимодействиями Sn...O 3.192(3) и 3.230(3)Å, с образованием слоев,

перпендикулярных направлению [001] (рис.5). Катионы 4,4'-бипиридиния занимают полости между слоями таким образом, что группа NH^+ образует водородную связь с концевым атомом кислорода сульфатогруппы соседнего слоя $\text{N}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.697(4)Å). Эти водородные связи объединяют слои между собой. Размер образованных в структуре полостей, в которых располагаются катионы бипиридиния, составляют 11.02Å.

При термическом разложении комплекса V установлено 2 степени потери массы. Потеря массы на первой ступени при 250 – 300°C составляет 23,7% и соответствует разложению 4,4'-бипиридина (по расчету 25,5%). Вторая потеря массы в интервале 450 – 550°C составляет 27,5%, что отнесено к удалению SO_3 и фтористого водорода.

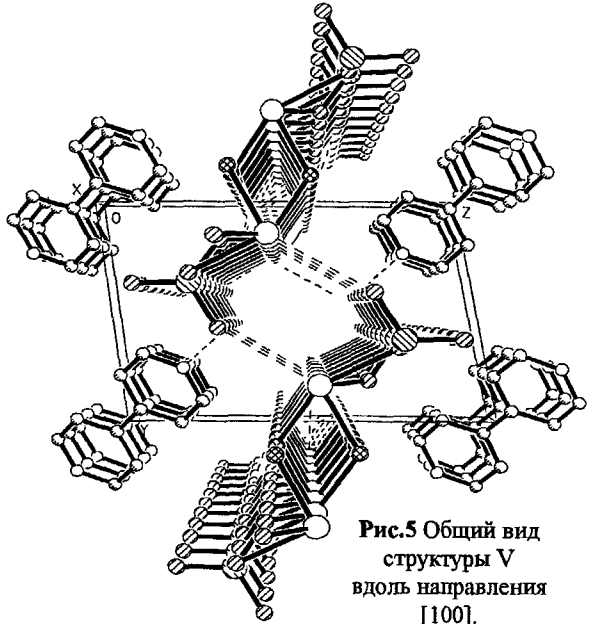


Рис.5 Общий вид структуры V вдоль направления [100].

Для выяснения влияния pH раствора на образование полимерных фторсульфатных соединений было изучено взаимодействие SnF_2 с $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в нейтральной среде, в результате чего с выходом 60% было получена двойная соль состава $\text{NaSnF}_3 \cdot 3\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ (VI), в структуре которой установлено наличие дискретных комплексных анионов $[\text{SnF}_3]^-$. Сульфатогруппа в координацию олова(II) не входит, о чем свидетельствуют дальние взаимодействия $\text{Sn}\cdots\text{O}$ на расстоянии 3.15(1)Å.

На основании данных PCA можно заключить, что в смешанных фторсульфатных соединениях олова(II) состава $\text{M}[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ ($\text{M}=\text{K}^+$, NH_4^+ , $(\text{H}_2\text{En})_{0.5}^+$, $(\text{H}_2\text{TMD})_{0.5}^+$, $((4,4'\text{-bipyH}_2)_{0.5})^+$) реализуется полимерный мотив строения неорганического аниона. При этом в соединениях отмечено образование

бесконечных неорганических анионных лент и слоев, полимерная структура в которых осуществляется с помощью ионов фтора и сульфатогрупп, выполняющих би- или тридентатно-мостиковую функцию. В структурах установлено наличие полостей, в которых располагаются положительно заряженные противоионы. Показано, что природа катиона в сульфатофторидных соединениях оказывает влияние на размер межслоевых полостей.

На основании анализа методик синтеза полученных соединений можно сделать предположение, что координация сульфатогруппы имеет место в кислых средах из-за связывания свободного фтор-иона в HF. Олово(II) становится координационно ненасыщенным, давая возможность присоединения сульфатогруппы к частице SnF^+ , существование которой было установлено при исследовании дифторида олова в растворе сильных кислот [Кокунов Ю.В., Раков И.Э. // Координац.химия. 1990. Т.16. №12. С.1616-1620].

Смешанные фторсодержащие соединения олова(II) с мостиковыми фосфатогруппами.

Перед проведением синтезов растворы, содержащие SnF_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и NaH_2PO_4 были исследованы методом ЯМР ^{119}Sn . На основании полученных данных ЯМР были найдены оптимальные соотношения исходных компонентов, при которых в координационной сфере Sn(II) сохраняются ионы фтора.

Так, при добавлении $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (или NaH_2PO_4) к водному раствору дифторида олова при отношениях $\text{SnF}_2:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (NaH_2PO_4) от 1:2 до 1:1 сигнал ^{119}Sn заметно смещается в слабое

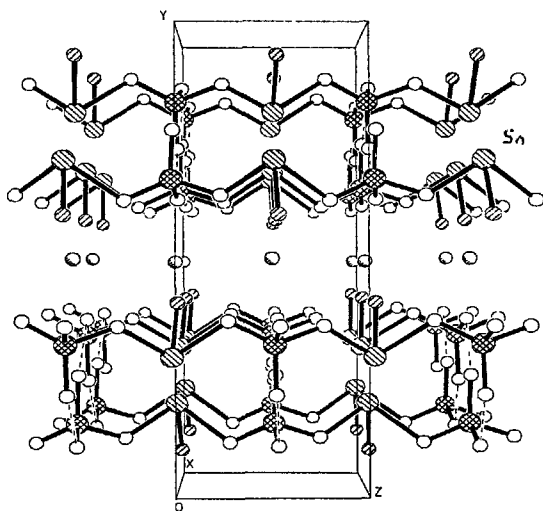


Рис.6 Общий вид структуры VII вдоль направления [100]

поле до -704 м.д. Мы предположили, что такое изменение хим. сдвига (70м.д.), вероятно, свидетельствует об образовании смешанного фторофосфатного аниона олова(II). Основываясь на данных ЯМР - исследования были выделены из водного раствора соединения состава $\text{NH}_4[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]$ (VII) и $\text{Na}[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]$ (VIII). Выход 10-15%.

В ИК-спектре соединений VII и VIII обнаружены полосы поглощения при 985 и 1260см^{-1} , относящиеся к колебаниям группы $(\text{PO}_4)^{3-}$, и полоса при 450см^{-1} , принадлежащая колебаниям связи Sn-F. В ИК-спектре соединения VII найдена также полоса при 1416см^{-1} , отнесенная нами к колебанию группы NH_4^+ .

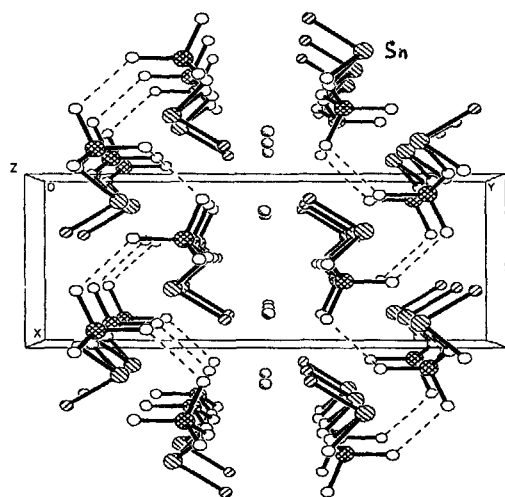


Рис. 7 Образование водородных связей O-H...O; в структуре VII

Координационным полиэдром олова(II) в обоих случаях выступает искаженный псевдотетраэдр $[\text{SnFO}_3\text{E}]$ (Sn-F $2.029(3)$ и $2.030(5)\text{Å}$, Sn-O $2.124(2)$ - $2.161(4)\text{Å}$). В структуре VII установлено образование водородных связей P=O...H-O-P между соседними цепочками, длина которых составляет $2.573(4)\text{Å}$, в результате чего в структуре можно выделять слои (рис.7). В VIII атом O(OH) является одновременно донором и акцептором протона, а связь O-H...O имеет значение $2.81(1)\text{Å}$. Положительно заряженные противоионы располагаются в полостях между полимерными цепями, дополнительно скрепляя их с помощью электростатических сил или водородного связывания. Так, в структуре VII

Основу структуры VII, как и в VIII, составляют бесконечные цепи $[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]_n^{n-}$ и катионы Na^+ или аммония (рис.6). Фосфатогруппы (HPO_4^{2-}) являются бидентатно-мостиковыми, объединяя комплексы Sn^{2+} в бесконечные «пилообразные» полимерные цепи $[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]_n^{n-}$, попарно ориентированные друг к другу $5s^2$ НЭП Sn^{2+} .

катионы аммония скрепляют цепи системой Н-связей типа N-H...F (N...F 2.802(4)-3.030(2)Å) и N-H...O (N...O 2.965(3)Å).

Исследование на термическую устойчивость соединения VII показало потерю массы 17,9% в интервале температур 250 – 300°C, что соответствует одновременному разложению анионной и катионной частей с отрывом воды, аммиака и HF (расч. 18,28%).

Координационные полимерные соединения олова(II) с оксалат-ионом.

ЯМР исследование на ядрах ^{119}Sn системы $\text{SnF}_2\text{-NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ в воде показало, что при добавлении $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ к водному раствору дифторида олова при отношениях $\text{SnF}_2\text{:NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ от 2:1 до 1:3 хим. сдвиг заметно смещается в слабое поле до -727 м.д. Выделенные при мольном отношении $\text{SnF}_2\text{:NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 = 1:1$ монокристаллы соответствовали составу $\text{NH}_4[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (IX).

В ИК-спектре IX полосы поглощения при 1580, 1480 и 1296 см^{-1} отнесены к асимметричным и симметричным колебаниям (-COO⁻) группы, соответственно. Интенсивная полоса при 788 см^{-1} характеризует валентные колебания С-С. Деформационное колебание (-COO⁻) проявляется при 746 см^{-1} . Полоса поглощения при 1420 см^{-1} соответствует колебанию группы NH_4^+ , а при 640 см^{-1} - колебанию концевой связи Sn-F.

Кристаллическая структура IX построена из анионов $[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$, катионов NH_4^+ и молекул воды. Каждый из двух неэквивалентных

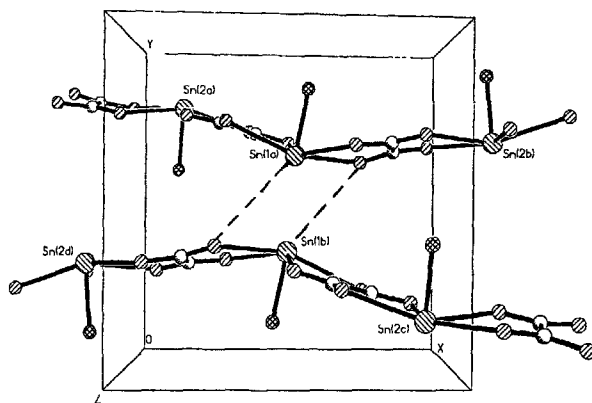


Рис.8 Полимерные цепи в структуре IX

атомов олова связан с одним атомом фтора (Sn-F 2.067(2) и 2.028(2)Å) и четырьмя атомами кислорода от двух различных хелатных оксалатогрупп (Sn-O 2.271(2)-2.648(2)Å). Координационный полиэдр

атомов олова(II) - искаженный октаэдр $[\text{SnFO}_4\text{E}]$. Оксалатогруппы в структуре выполняют тетраэдратно-мостиковую функцию, объединяя полиэдры олова(II) в «волнообразные» полимерные цепи $[\text{Sn}_2\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_n^{2n-}$ (рис.8), взаимно удерживающиеся за счет слабого взаимодействия $\text{Sn}\dots\text{O}$ 2.880(2)Å. В структурных полостях располагаются катионы аммония, скрепляя цепи системой Н-связей $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{F}(\text{O})$ и $\text{O}_w\text{-H}\dots\text{F}(\text{O})$, длина которых составляет $(\text{N}(\text{O})\dots\text{F}(\text{O})$ 2.729(3)- 3.107(3)Å

При термическом исследовании соединения IX на первом этапе в интервале температур 150 – 180°C наблюдается выделение H_2O (потеря массы теор. 3,04% - расч. 3,6%). Далее в интервале 250 – 370°C предполагается разложение оксалато-группы и катиона аммония с образованием молекул CO_2 и NH_3 (потеря массы теор. 34,7% - расч. 35,21%).

Для выявления влияния природы катиона на особенности строения комплекса был проведен синтез с этилендиамином. Соединение $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_0,5[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X) было синтезировано путем взаимодействия водного раствора этилендиамина, нейтрализованного плавиковой кислотой (до pH 6), с твердым SnC_2O_4 при отношении $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2:\text{SnC}_2\text{O}_4=1:1$. Соединение $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (XI) получали при взаимодействии $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ с SnF_2

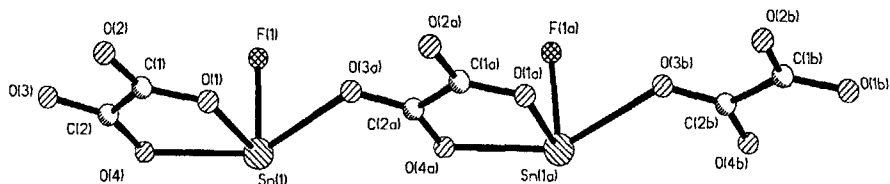


Рис.9 Фрагмент полимерной цепи в структуре X

($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2:\text{SnF}_2 = 1:1$) в водном растворе щавелевой кислоты при pH 2.

В ИК-спектре X и XI обнаружены полосы поглощения, характерные для колебаний $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - группы - $\nu_s(-\text{COO}^-)$ 1480 cm^{-1} , $\nu_{\text{ass}}(-\text{COO}^-)$ 1580 cm^{-1} и $\delta(-\text{COO}^-)$ 780 cm^{-1} . Отмечены полосы поглощения в областях 3600–3200 cm^{-1} и 1650–1590 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям NH и OH - связей. Полоса поглощения с частотой 450 cm^{-1} отнесена к колебанию связи Sn-F.

В структуре соединения X атом олова имеет в своем окружении один фтор (Sn-F 2.030(2)Å) и три атома кислорода от двух оксалатогрупп (Sn-O 2.169(2)-

2.516(2)Å). Тридентатно-мостиковые оксалатогруппы объединяют полиэдры олова(II) в полимерные цепи $[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^{2-}$, вытянутые в направлении [100] (рис.9), взаимодействие между которыми осуществляется с помощью слабых контактов $\text{Sn}\dots\text{O}$ 3.075 и 3.180Å. Катионы этилендиаммония и молекулы воды располагаются между цепями, скрепляя их системой водородных связей $\text{N}\dots\text{O}$ ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.882÷2.965Å) и $\text{N}\dots\text{H}\dots\text{F}$ ($\text{N}\dots\text{F}$ 2.746Å).

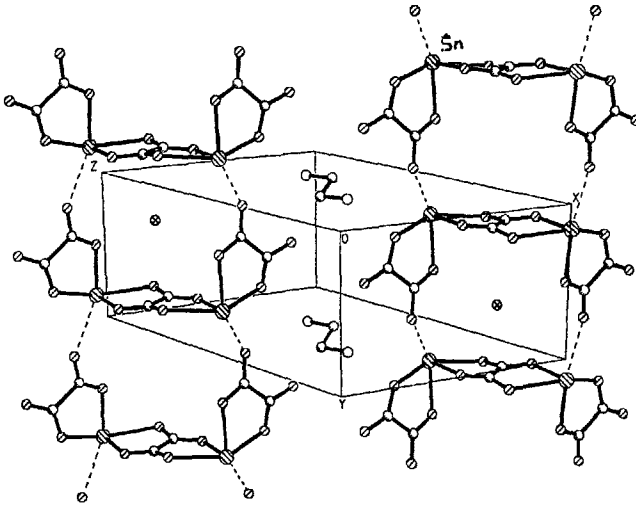


Рис.10 Ленты, сформированные из димеров в структуре XI

Кристаллическая структура XI построена из димерных анионных комплексов $[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, катионов $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$ и молекулы воды. Каждый атом олова в анионе $[\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ связан с четырьмя атомами кислорода ($\text{Sn}\text{-O}$ 2.188-2.497Å) от хелатных оксалатогрупп, одна из которых является тетрадентатно-мостиковой, а другая – бидентатно концевой. При учете со стороны НЭП атомов олова более слабых контактов $\text{Sn}\dots\text{O}$ 2,69Å от соседних димерных комплексов в структуре можно выделить полимерные ленты, состоящие их 8-членных циклов, вытянутых в направлении [010] (рис.10). Циклические фрагменты имеют пустоты размера 8.64×8.64Å (диагональ), которые занимают молекулы воды. Ленты, в свою очередь, контактируют друг с другом на расстоянии $\text{Sn}\dots\text{O}$ 3.273Å, образуя слой, в полостях между которыми располагаются катионы этилендиаммония. Значения длин водородных связей $\text{N}\dots\text{O}$ составляют 2.808-2.868Å.

Таким образом, на основании полученных данных по строению смешанных фторфосфатных и фтороксалатных соединений олова(II), можно заключить, что природа катиона не изменяет полимерный мотив неорганического аниона. Полимеризация в смешанных соединениях $M'[\text{SnFL}]$ ($M' = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, (\text{H}_2\text{En})_0.5^+$; $L = \text{HPO}_4^-, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) осуществляется за счет мостиковых атомов кислорода фосфато- или оксалатогрупп, выполняющих би-, три- и тетраденатно-мостиковую функцию, в результате чего в структурах полученных соединений реализуется цепочечный тип строения.

Координационные соединения олова(II) с мостиковыми ионами фтора.

Для получения комплексов олова(II) с мостиковыми ионами фтора в реакцию со SnF_2 вводили соли, содержащие нитратогруппу в качестве слабокоординирующегося оксоаниона. При этом, как мы предполагали, можно было ожидать образования мостиковых связей $-\text{Sn}-\text{F}-\text{Sn}-\text{F}-$.

Так в результате реакции SnF_2 с NH_4NO_3 в водном растворе при соотношении 1:1 были получены монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{F}_4(\text{NO}_3)_2$ (XII), структура которых состоит из нейтральных димерных комплексов $[\text{Sn}_2\text{F}_4\text{E}_2]$, групп NO_3^- и катионов NH_4^+ . Атом олова имеет в координации три атома фтора, образующих вместе с НЭП искаженные псевдотетраэдры $[\text{SnF}_3\text{E}]$, объединенные общим ребром F-F (рис.11). Комплекс $[\text{Sn}_2\text{F}_4]$ имеет транс-строение. Расстояния до концевых атомов фтора 2.017(5)Å короче, чем до мостиковых ($\text{Sn}-\text{F}_{\text{мост}}$ 2.21(1)Å). Со стороны НЭП атомы олова(II) имеют слабые контакты с атомами кислорода нитратогрупп (2.96(2)-3.14(2)Å).

Следует отметить, что образование димера Sn_2F_4 представляется достаточно необычным для фторидных

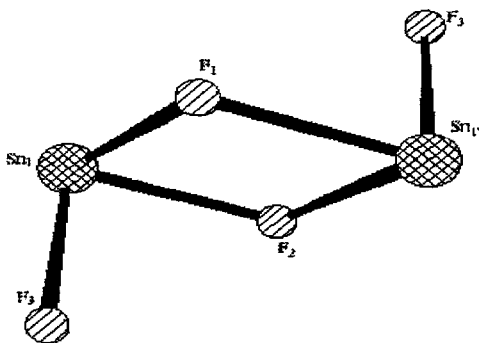


Рис.11 Димерный комплекс в структуре XII

соединений олова(II). Найденный в структуре XII димерный комплекс $[\text{Sn}_2\text{F}_4\text{E}_2]$, является первым примером димера такого типа. До настоящего времени было известно, что полимеризация во фторидах Sn(II) осуществляется только за счет одинарных мостиков F-Sn-F-Sn-, например, при образовании тетрамера $[\text{Sn}_4\text{F}_8]$ в структуре SnF_2 [McDonald R.C., Ho-Kuen Hau H., Erics K./ Inorg.Chem. 1976. V.15. №4. P.762-765.].

При взаимодействии SnF_2 с CsNO_3 в водном растворе уксусной кислоты (рН5) при отношении 1:1 выделены монокристаллы $\text{Cs}_3[(\text{Sn}_3\text{F}_6)_2\text{H}](\text{NO}_3)_4$ (XIII), структура которого содержит нейтральные циклические тримерные $[\text{Sn}_3\text{F}_6\text{E}_3]$ комплексы (рис.12). Атом олова имеет в координации три атома фтора, образующих вместе с НЭП искаженные псевдотетраэдры $[\text{SnF}_3\text{E}]$, связанные через мостиковые атомы фтора в циклический тример $(\text{Sn}-\text{F}_{\text{мост}}=2.113(7)-2.200(7)\text{\AA})$. Среди расстояний Sn-F_{конц} два имеют практически равные значения (1.998(6) и 2.006(8)\AA), а одно значительно увеличено до 2.139(10)\AA, что вызвано участием атома фтора в образовании водородной связи F-H...F (F...F 2.65(2)\AA) между соседними тримерными комплексами. Тримерные циклы ориентированы друг к другу НЭП атомов Sn(II). При такой ориентации в структуре образуются полости, в одни из которых направлены НЭП, а в других располагаются катионы

Cs^+ . Со стороны НЭП атомы олова имеют более слабые связи с атомами кислорода нитратогрупп в интервале Sn...O 2.71(1) - 3.162(9)\AA.

Нами была предпринята попытка синтеза соединения с полимерной структурой с

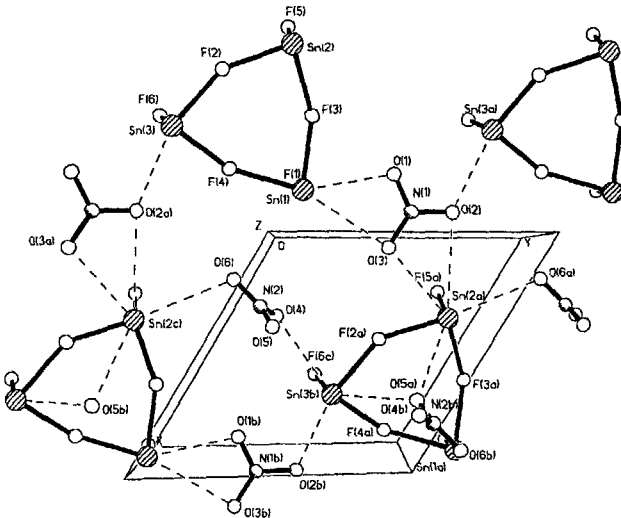


Рис.12 Циклические тримерные $[\text{Sn}_3\text{F}_6\text{E}_3]$ комплексы в структуре XIII

использованием в качестве катиона двухвалентного металла – Ca^{2+} . В результате взаимодействия раствора CaO в сильно разбавленной азотной кислоте и водного раствора SnF_2 выделено соединение $\text{Ca}[\text{SnF}_3]_2$ (XIV), основу структуры которого составляют дискретные комплексные анионы $[\text{SnF}_3]^-$ и катионы Ca^{2+} . В координацию атомов олова(II) входят три атома фтора ($\text{Sn-F } 2.028(5) \div 2.131(4) \text{ \AA}$), образующих координационные полиэдры $[\text{SnF}_3\text{E}]$ в форме искаженной тригональной пирамиды. Со стороны НЭП у атома олова имеются по две дополнительные слабые связи $\text{Sn}\dots\text{F}$ с расстояниями в интервале $2.513(4) - 2.718(4) \text{ \AA}$, с помощью которых осуществляется связь между анионами $[\text{SnF}_3]^-$. С учетом этих контактов можно представить образование бесконечных цепочек $[\text{SnF}_3]_n^{n-}$, ориентированных друг к другу $5s^2$ НЭП Sn^{2+} , которые занимают полости внутри образующихся «цепочечных пакетов».

Таким образом, показано, что использование слабокоординирующегося оксоаниона NO_3^- приводит к образованию соединений $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{F}_4(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cs}_3[(\text{Sn}_3\text{F}_6)_2\text{H}](\text{NO}_3)_4$, содержащих дифторид олова в нейтральных димерной (Sn_2F_4) и тримерной (Sn_3F_6) формах, полимеризация в которых осуществляется за счет мостиковых атомов фтора, а отношение $\text{F}:\text{Sn}$ в комплексах равно 2.

Комплекс с подобным соотношением был получен при взаимодействии

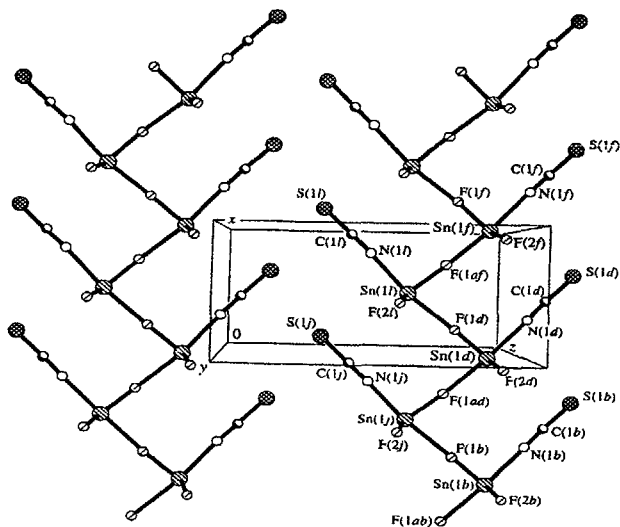


Рис.14 Общий вид структуры XV

дифторида олова с NH_4NCS в водном растворе ($\text{SnF}_2:\text{NH}_4\text{NCS}=1:3$) (выход 60%). В ИК-спектре XV найдены полосы поглощения при 2050 и 792см^{-1} , характерные для группы $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{S}$ соответственно.

Структурными единицами соединения XV являются NH_4^+ и комплексный анион $[\text{SnF}_2(\text{NCS})]^-$, построенный в виде искаженной тригональной бипирамиды ($\text{Sn}-\text{F}$ 2.060(3)-2.504(3)Å, $\text{Sn}-\text{N}$ 2.351(5)Å). В структуре соединения полимеризация осуществляется за счет атомов фтора, находящихся на расстоянии 2.504(3)Å, объединяющих полиэдры олова(II) в цепи состава $[\text{SnF}_2(\text{NCS})]_n^-$ (рис.14). Катионы аммония располагаются между цепями, дополнительно скрепляя их системой водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{F}$ ($\text{N}\dots\text{F}$ 2.760(5)-2.906(5)Å).

Синтез и структура смешанных фторгалогенидных соединений олова(II).

Из анализа литературных данных было установлено, что сведения по смешанным фторохлоридным соединениям олова(II) ограничены ранее полученными в лаборатории химии фторидов соединениями $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Sn}_2\text{F}_5][\text{SnFCl}_2]\text{Cl}$ [Раков И.Э., Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е. // Координационная химия. 1995. Т.21. №1. С.16-21], $(\text{PhNH}_3)[\text{SnFCl}_2]$ [Раков И.Э., Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е. // Координационная химия. 1997. Т.23. №7. С.506-511], в которых в анионе $[\text{SnFCl}_2]^-$ реализуется тригональная пирамида с НЭП в вершине. Координационное число в обоих случаях равно 3 (без учета НЭП). Сведения о комплексных фторгалогенидных соединениях олова(II), в которых $\text{KЧ}_{\text{Sn}} > 3$ в литературе отсутствуют.

В результате проведенных синтезов были выделены комплексные соединения $\text{NH}_4[\text{SnFCl}_2]$ (XVI) и $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{SnFCl}_3]\text{Cl}$ (XVII), обладающие изолированной структурой.

В структуре XVI установлено наличие двух кристаллографически неэквивалентных атомов Sn(II), в координацию которых входят два атома хлора и один фтор ($\text{Sn}-\text{Cl}$ 2,514(8)-2,609(8)Å, $\text{Sn}-\text{F}$ 2,09(2)-2,11(9)Å), образующих полиэдр $[\text{SnFCl}_2\text{E}]$ в форме искаженной тригональной пирамиды. Со стороны НЭП у атомов олова обоих сортов имеются по три дополнительных контакта с атомами хлора соседних комплексов на расстояниях 3,274(8)-3,424(8)Å, с учетом которых в структуре лишь условно можно выделить бесконечные цепочки $(\text{SnFCl}_2)_n^-$,

ориентированные попарно НЭП друг к другу. Между парами цепочек располагаются катионы аммония и дополнительно связывают их в структуре с помощью связей N-H...F (N...F 2.69(3)-2.93(3)Å).

Соединение XVII синтезировано в результате взаимодействия водных растворов SnF₂ и Co(en)₃Cl₃ при мольном отношении 2.5:1 (с выходом 20%).

Основу структуры XV составляют октаэдрические катионы [Co(en)₃]³⁺,

ионы Cl⁻ и

изолированные

комплексные анионы

[SnFCl₃]²⁻, имеющие

форму искаженной

тригональной

бипирамиды (KЧ_{Sn} 4),

расстояния Sn-Cl_{акс}

2.736 и 2.847Å, Sn-

Cl_{экв} 2.582Å, Sn-F

2.018Å. Свободный

ион Cl⁻ находится от

атома олова на

расстоянии >5Å.

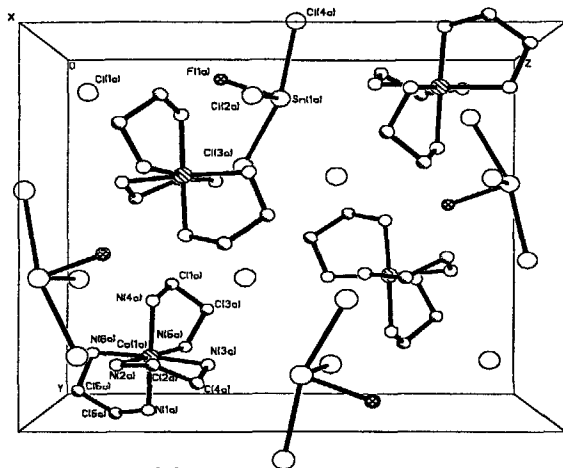


Рис.15 Общий вид структуры XV

Данное соединение явилось первым примером высококоординационного соединения олова(II) (KЧ_{Sn} 4), содержащего дискретный смешанный фторохлоридный анион в форме тригональной бипирамиды.

Найдено, что в смешанном фторохлоридном анионе [SnFCl₃E]⁻ длина связи Sn-Cl_{экв} увеличена по сравнению со средними длинами связей в соединениях, где ближайшее окружение Sn(II) образуют только атомы хлора (Co(NH₃)₆)[SnCl₄]Cl (Sn-Cl_{экв}=2.497Å) [Haupt H.J., Huber F. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1976. В. 422. S.97] и (НБМК)₂[SnCl₄] (БМК - метилвый эфир N-бензимидазол-2-карбаминовой кислоты) (Sn-Cl_{экв}=2.505Å) [Сокол В.И., Василенко Т.Г., Порай-Кошиц М.А. // ЖНХ. 1990. Т.35. №8. С.2017].

1. Разработаны методы синтеза координационных полимерных фторсодержащих соединений олова(II) с мостиковыми ионами фтора и одно- и двухзарядными оксоанионами. В результате проведенной работы синтезированы 17 новых соединений, строение которых исследовано методом РСА.
2. Впервые показано, что в смешанных сульфатофторидных соединениях состава $M[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ ($M = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, (\text{H}_2\text{En})_{0,5}^+, (\text{H}_2\text{TMD})_{0,5}^+, ((4,4'\text{-bipyH}_2)_{0,5}^+)$) реализуется полимерный мотив строения неорганического аниона. В соединениях отмечено образование бесконечных неорганических анионных лент и слоев, полимеризация в которых осуществляется с помощью ионов фтора и сульфатогрупп, выполняющих би- или тридентатно-мостиковую функцию. В структуре установлено наличие полостей, в которых располагаются положительно заряженные противоионы. Показано, что природа катиона в сульфатофторидных соединениях оказывает влияние на размер межслоевых полостей. Использование азотсодержащих катионов приводит к дополнительному связыванию лент и слоев в трехмерный каркас.
3. Установлено, что в соединениях состава $M'[\text{SnFL}]$ ($M = \text{Na}, \text{NH}_4^+, (\text{H}_2\text{En})_{0,5}^+$; $L = \text{HPO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) неорганический анион имеет цепочечное строение, полимеризация в котором осуществляется за счет мостиковых фосфато- или оксалатогрупп, выполняющих би-, три- и тетрадентатно-мостиковую функцию. Показано, что в смешанных фтороксалатных соединениях олова(II) природа катиона не меняет общий полимерный мотив неорганического аниона.
4. Найдено, что синтез координационных полимерных соединений олова(II) с общей формулой $M[\text{SnFL}]$ ($M = \text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) осуществляется в водных растворах в диапазоне температур от 50 до 80°C и низкой кислотности, значение pH (3-5) которой регулируется добавлением соответствующих кислот.
5. Показано, что использование слабокоординирующегося оксоаниона NO_3^- приводит к образованию соединений $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{F}_4(\text{NO}_3)_2$ и

$\text{Cs}_3[(\text{Sn}_3\text{F}_6)_2\text{H}](\text{NO}_3)_4$, содержащих дифторид олова в нейтральных димерной (Sn_2F_4) и тримерной (Sn_3F_6) формах, полимеризация в которых осуществляется за счет мостиковых атомов фтора.

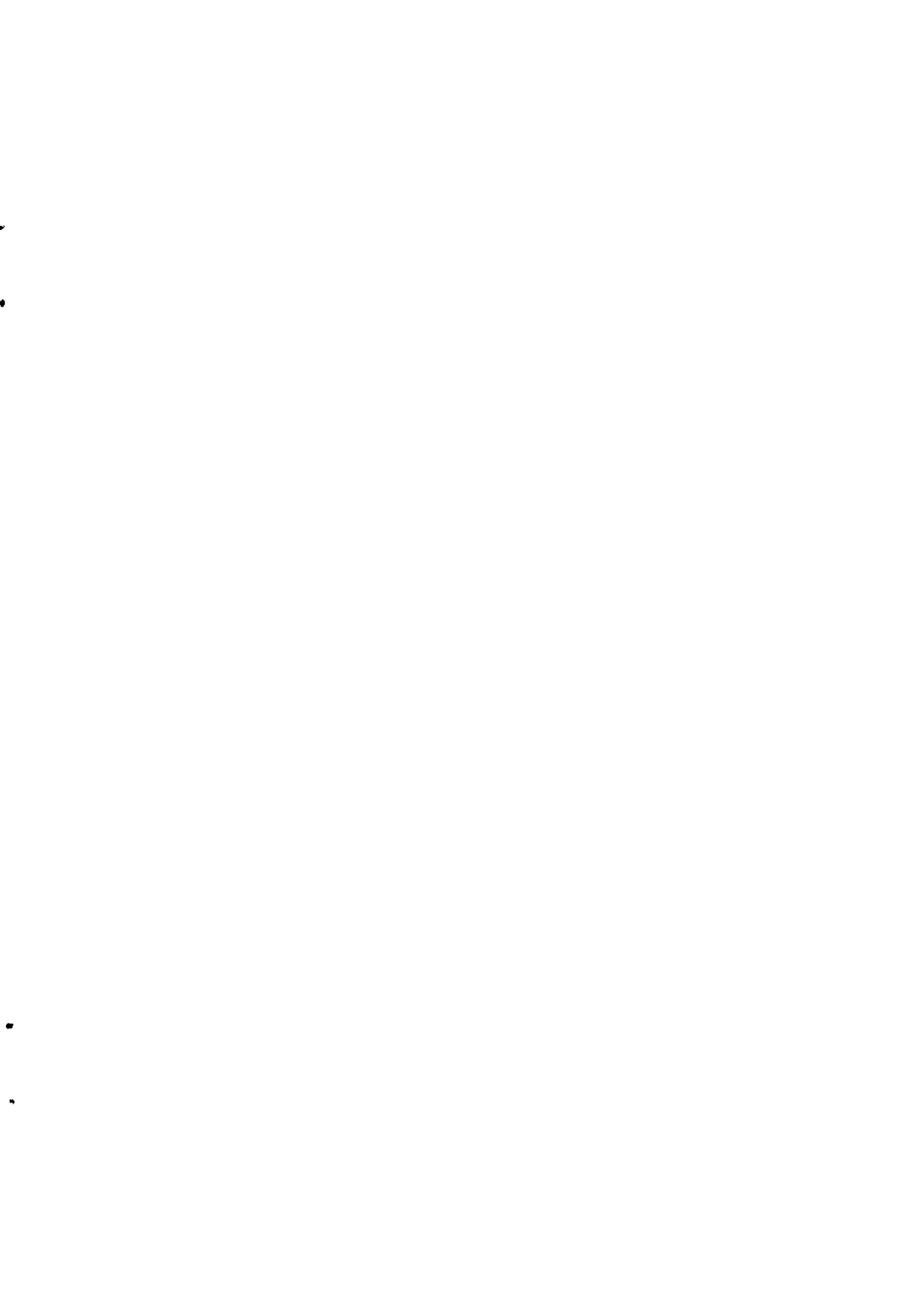
6. Впервые выделено соединение $(\text{Co}(\text{en})_3)[\text{SnFCl}_3]\text{Cl}$, содержащее высококоординированный изолированный фторохлоридный анион $[\text{SnFCl}_3]$. Найдено, что в смешанном фторхлоридном анионе $[\text{SnFCl}_3\text{E}]$ -длина связи $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{эв}}$ увеличена по сравнению со средними длинами связей в соединениях, где ближайшее окружение $\text{Sn}(\text{II})$ образуют только атомы хлора.

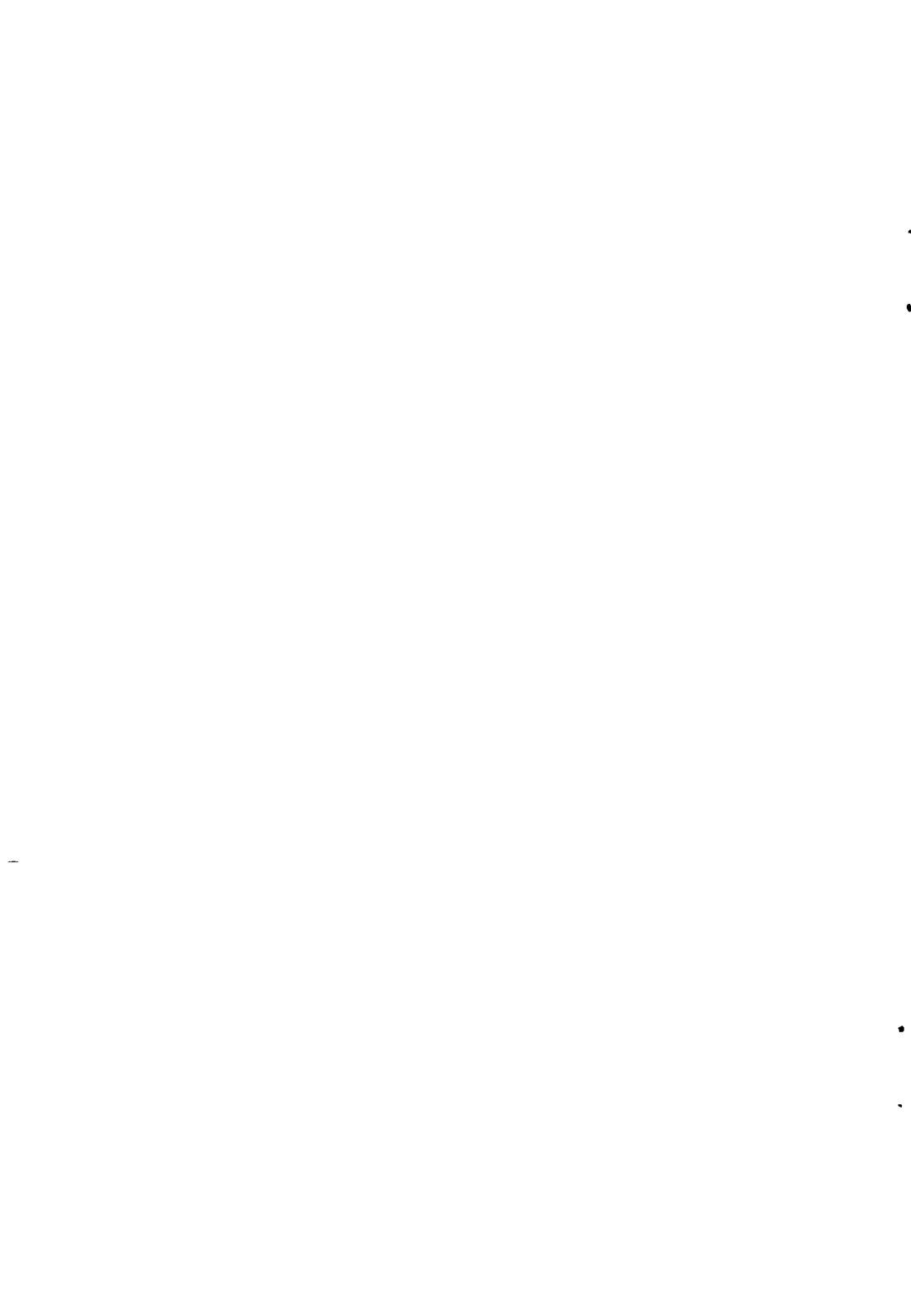
Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях.

1. Кокунов Ю.В., Горбунова Ю.Е., Детков Д.Г., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Соединения со смешаногалогенидными анионами $[\text{SnFCl}_2]$. Синтез и кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{SnFCl}_2]$. // Коорд. химия. 1999. Т.25. №10. С.757-760.
2. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Фторидные соединения олова(II) со смешанными ацидוליгандами. Синтез и кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{SnF}_2(\text{NCS})]$. // Коорд. химия. 2000. Т.26. №12. С.913-916.
3. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Смешанные сульфатофторидные комплексные соединения олова(II). Синтез и структура $M[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ ($M=\text{NH}_4$ и K). // Журн.неорг.химии. 2001. Т.46. №2. С.266-270.
4. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Синтез и кристаллическая структура трифторстанната(II) кальция. // Докл. АН, 2001. Т.376. №5. С.635-637.
5. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Структура кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}_2\text{F}_4(\text{NO}_3)_2$ – первый пример димерных комплексов $[\text{Sn}_2\text{F}_4\text{E}_2]$ во фторидах олова(II). // Докл. АН, 2001. Т.378. №3. С.1-4.
6. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Смешанные фторсодержащие соединения олова(II) с оксоанионами. Синтез и

- кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. // Журн.неорг.химии. 2002. Т.47. №2. С.250-253
7. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Комплексные соединения олова(II) со смешанными фторидными и фосфатными лигандами. Синтез и кристаллическая структура $\text{M}[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]$ ($\text{M}=\text{NH}_4$ и Na). // Журн.неорг.химии. 2002. Т.47. №6. С.931-935.
 8. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Высококоординационные смешанногалогенидные соединения олова(II). Синтез и кристаллическая структура $(\text{Co}(\text{en})_3)[\text{SnFCl}_3]\text{Cl}$. // Журн.неорг.химии. 2002. Т.47. №10. С.1596-1599.
 9. Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Кокунов Ю.В. Циклический тример дифторида олова(II) в структуре $\text{Cs}_3[(\text{Sn}_3\text{F}_6)_2\text{H}](\text{NO}_3)_4$ // Журн.неорг.химии. 2003. Т.48. №6. С.908-913.
 10. Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Казаринова А.С., Михайлов Ю.Н., Кокунов Ю.В. Полимерные координационные соединения олова(II) с двухосновными азотсодержащими органическими катионами. Синтез и кристаллическая структура $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0.5}[\text{SnF}(\text{SO}_4)]$ // Коорд.химия. 2003. Т.29. №7. С.483-487.
 11. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Синтез и структура соединений Na^+ и Ca^{2+} с комплексным анионом $[\text{SnF}_3]$ // XX Международная Чугаевская конференция по коорд. химии, 2001г. Ростов-на-Дону, Тезисы докладов, с.264
 12. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Ершова М.М., Михайлов Ю.Н. Комплексные фторидные соединения олова(II) с оксоанионами. // XX Международная Чугаевская конференция по коорд. химии, 2001г. Ростов-на-Дону, Тезисы докладов, с.265
 13. Kokunov Yu. V., Detkov D.G., Gorbunova Yu.E., Ershova M.M., Mikhailov Yu.N. Synthesis and structure of compounds with mixed tin(II) fluoride oxoanions. // 3rd European congress of engineering chemistry, 2001г. (Нюрнберг, Германия), Abstracts, P9-117
 14. Kokunov Yu. V., Detkov D.G., Gorbunova Yu.E., Ershova M.M., Mikhailov Yu.N. Synthesis and structure of tin(II) fluoride compounds $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaSnF}_3$ and $\text{Ca}[\text{SnF}_3]_2$ // 13th European Symposium on Fluorine Chemistry. 2001г. (Бордо, Франция). Abstracts, 2-P94

15. Kokunov Yu.V., Detkov D.G., Kazarinova, A.S., Gorbunova Yu.E., Mikhailov Yu.N. An open-framework polymer tin(II) oxalate compounds // II International Symposium "Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures", 2002г. Казань, Abstracts, P-5, p.67
16. Кокунов Ю.В., Детков Д.Г., Казаринова А.С., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н. Синтез и строение координационных оксалатных соединений олова(II) с открытой структурой // I Международная молодежная конференция-школа по синтезу и строению супрамолекулярных соединений, 2002г. Казань, Тезисы докладов, p.97
17. Kokunov Yu.V., Detkov D.G., Gorbunova Yu.E., Ershova M.M., Mikhailov Yu.N. Coordination compounds of tin(II) as precursors of open-framework materials. Synthesis and structure $M[\text{SnF}(\text{HPO}_4)]$ ($M=\text{NH}_4, \text{Na}$) and $\text{NH}_4[\text{SnF}(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. // 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, 2002г. (Прага, Чехословакия), Summaries 5, P7.127, p.330
18. Kokunov Yu.V., Detkov D.G., Gorbunova Yu.E., Ershova M.M., Mikhailov Yu.N. The intercalation compounds of dimer $(\text{SnF}_2)_2$ and trimer $(\text{SnF}_2)_3$ into ammonium and cesium nitrates. // XIV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", 2002г. (Кишинев, Молдавия), Abstracts, P43, p.127
19. Детков Д.Г., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н., Кокунов Ю.В. Азотсодержащие катионы как структуроопределяющие агенты в полимерных фторосульфатных соединениях олова(II) // III Национальная кристаллохимическая конференция, 2003г. (Черноголовка), Тезисы докладов, 3-13, p.166.





Принято к исполнению 27/08/2003
Исполнено 28/08/2003

Заказ № 348
Тираж: 100 экз

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

13598

2003-A
13598