

На правах рукописи



ИЗАРОВА Наталья Валентиновна

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ
ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2006

Работа выполнена в Институте неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель
доктор химических наук Соколов Максим Наильевич

Официальные оппоненты
доктор химических наук, профессор Федоров Владимир Ефимович
доктор химических наук, профессор Крылова Людмила Федоровна

Ведущая организация
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

защита состоится *18* октября 2006 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан *15* сентября 2006

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полиоксометаллаты представляют собой обширный класс комплексных соединений, содержащих десятки или даже сотни атомов переходных металлов и кислорода. Они привлекают внимание исследователей богатыми перспективами их использования в различных областях науки и технологий.

Полиоксометаллаты уже давно нашли широкое применение в аналитической химии. Многие полиоксометаллаты находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов в различных процессах органического синтеза. Возможность введения в состав полиоксометаллатов различных магнитноактивных центров делает этот класс соединений перспективным с точки зрения получения молекулярных магнетиков – магнитных материалов нового поколения. Полиоксометаллаты также могут входить в состав фармакологических препаратов (некоторые из них, например, обладают противовирусной активностью).

В современной химии полиоксометаллаты являются перспективными строительными блоками для создания полимерных структур и, в дальнейшем, функциональных материалов на их основе, так как они обладают четко заданными и легко модифицируемыми структурой и свойствами (например, окислительно-восстановительным потенциалом) и способны выступать в роли полиидентатных макролигандов по отношению к оксофильным гетерометаллам.

Однако, несмотря на богатые перспективы использования полиоксометаллатов, методы синтеза таких сложных соединений разработаны недостаточно. Одной из основных проблем является направленный синтез соединений с большим (несколько десятков) числом атомов металла и выявление корреляций типа «структура-свойство».

Наиболее распространенный метод синтеза полиоксометаллатов основан на процессах образования сложных больших молекул в растворах из довольно простых (часто моноядерных) исходных соединений (метод самосборки в растворах). Таким методом синтезировано большинство известных к настоящему времени полиоксометаллатов. Главный недостаток этого метода – непредсказуемость продуктов реакции, поскольку часто совершенно разные по составу и структуре полиоксометаллаты образуются в очень близких условиях.

Более перспективный подход к синтезу таких соединений – метод строительных блоков, т.е. синтез сложных молекул из более простых, но в то же время достаточно крупных молекулярных фрагментов, устойчивых в растворах. Именно этот подход позволяет направленно создавать вещества с заданными структурой и свойствами. Однако этот метод синтеза еще только начинает развиваться. В данной работе изучались наноразмерные полиоксометаллатные соединения, способные выступать в роли строительных блоков.

Цель работы. Целью настоящего исследования являлось:

- получение новых наноразмерных молекулярных комплексов, содержащих в своем составе крупные полиоксометаллатные фрагменты;
- систематическое исследование способности полиоксоанионов $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ выступать в роли макролигандов по отношению к оксофильным катионам лантаноидов с образованием координационных полимеров различной размерности;
- изучение структуры новых молекулярных и полимерных комплексов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов;
- исследование свойств и реакционной способности гигантских полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 23 новых соединений. Получены шесть новых комплексов, имеющих островные структуры, на основе наноразмерных полиоксометаллатных фрагментов. Обнаружена способность больших полиоксомолибдатов, содержащих 36 атомов молибдена, $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ координироваться к оксофильным катионам лантаноидов и таким образом выступать в роли крупных строительных фрагментов для создания полимерных соединений с цепочечным, слоистым или же каркасным строением. Получены и структурно охарактеризованы 17 новых полимерных комплексов на основе полиоксоанионов $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. Установлено, что полиоксоанионы $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, несмотря на структурное сходство, обладают различной реакционной способностью в реакциях с катионами оксофильных металлов.

Исследована реакционная способность гигантских полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов $\{\text{Mo}_{132}\}$, в реакциях с некоторыми металлами. Установлены основные пути трансформации кеплератного остова.

Показана термическая устойчивость полиоксомолибденового остова кеплерата $\{Mo_{132}\}$ вплоть до $190^{\circ}C$ при полном удалении молекул кристаллизационной воды.

Впервые показана возможность наблюдения полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов $\{Mo_{132}\}$, в трансмиссионный электронный микроскоп. Разработана методика приготовления образцов для электронной микроскопии.

Показано, что молекулы железосодержащего кеплерата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ обладают каталитической активностью в реакциях окисления сульфидов в сульфоксиды перекисью водорода и трет-бутилгидроперекисью.

Практическая значимость. Изучение методов синтеза наноразмерных молекулярных комплексов и полимерных неорганических соединений с использованием полиоксометаллатных фрагментов в качестве наноразмерных строительных блоков, установление их строения и изучение свойств является вкладом в фундаментальные знания в области неорганической химии полиоксометаллатов.

Легкодоступные кеплераты могут выступать в качестве меток для электронной микроскопии.

Железосодержащий кеплерат $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ обладает каталитической активностью в процессах окисления органических субстратов.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящего исследования, депонированы в Неорганическую базу и Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

На защиту выносятся:

- оригинальные данные по методам синтеза 23 новых соединений: шести наноразмерных молекулярных комплексов на основе крупных полиоксометаллатных фрагментов, шестнадцати полимерных комплексов на основе полиоксомолибдатного строительного блока $[Mo_{36}(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}]^{12-}$ и лантанидных катионов и одного полимерного соединения на основе $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ и катионов неодима;

- доказательства строения полученных соединений методом рентгеноструктурного анализа;

- данные о термической устойчивости полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов $\{Mo_{132}\}$;

- методика приготовления образцов для наблюдения молекул кеплератов $\{Mo_{132}\}$ в электронный микроскоп;
- результаты исследования каталитической активности железосодержащего кеплерата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в реакциях окисления метилфенилсульфида в метилфенилсульфоксид перекисью водорода и трет-бутилгидроперекисью;
- данные о реакционной способности кеплератов $\{Mo_{132}\}$ в реакциях с катионами никеля, эрбия и гадолиния.

Личный вклад: Все указанные в экспериментальной части методики получения комплексов, их очистка, кристаллизация и характеристика методом инфракрасной колебательной спектроскопии выполнены диссертанткой. Структуры соединений VI – XXII решены диссертанткой совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Электронные фотографии кеплерата

$(NH_4)_{42}[\{(Mo^{VI})Mo^V_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^V_2O_4(CH_3COO)\}_{30}] \sim 300H_2O \sim 10N$
 $H_4CH_3COO (\{Mo_{132}\})$ получены совместно с академиком РАН М.А. Грачевым (ЛИН СО РАН).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 3 конференциях: XL Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2002), Международной научной конференции «Молодежь и Химия» (Красноярск, 2002), на III конференции «Materials of Siberia» «Nanoscience and Technology» (Новосибирск, 2003).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 6 статьях в отечественных и международных научных журналах и тезисах 3 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 215 страницах, содержит 96 рисунков и 32 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения экспериментальных результатов (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (170 наименований).

Работа проводилась по плану научно-исследовательских работ Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (г. Новосибирск), в рамках проектов INTAS (01-2346) и РФФИ (00-03-32840, 02-03-32604, 05-03-32126 и 06-03-32831).

Исследование поддерживалось стипендиями А/О «Хальдор Топсе» и Фонда содействия отечественной науке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности работы и выбора объектов исследования, в нем поставлена цель работы и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, в котором на примере больших полиоксомолибдатов, содержащих более 30 атомов металла, рассмотрены основные пути синтеза и принципы строения полиоксометаллатов, а также некоторые свойства этих соединений.

Таблица. Список полученных соединений

№ пп. Соединение	Методы*	
1	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	РСтА, РФА, ЭА, ИК, МВ
2	$\text{KNa}_3[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{61}) \cdot 32,5\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
3а	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{16}[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\}_4] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
3б	$\text{K}_{16}[\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\}_4] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	ЭА, ИК, КР
4	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{10}\text{K}_6[\{\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\}_4] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
5	$[\text{Na}_{12}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{28}][\text{Sn}_8\text{W}_{18}\text{O}_{66}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК, КР
6	$(\text{H}_2\text{O})_1[\{\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\text{Cl}\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
7	$[\{\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
8	$[\{\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 41\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
9	$[\{\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
10	$[\{\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_7\}_2\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
11	$[\{\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\}_4\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
12	$[\{\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_6\}_4\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot \text{Cl}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
13	$(\text{H}_3\text{O})_{3,67}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\text{Cl}_{0,67} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
14	$[\{\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5\}_4\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
15	$(\text{H}_2\text{O})_3[\{\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
16	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 43\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
17	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
18	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
19	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
20	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 56\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
21	$(\text{H}_3\text{O})_3[\{\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК
22	$(\text{H}_2\text{O})_2[\{\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\{\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\}_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	РСтА, ЭА, ИК

* Методы, которыми были охарактеризованы полученные вещества: РСтА – рентгеноструктурный анализ монокристаллов, РФА – рентгенофазовый анализ, ЭА – элементный анализ, ИК – инфракрасные спектры, КР – спектроскопия комбинационного рассеяния, МВ – магнитная восприимчивость.

Для количества молекул воды в кристаллогидратах указана величина, полученная из данных РСтА.

Вторая глава – экспериментальная часть. В ней приведены методики синтеза новых соединений и исследования свойств гигантских полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов, результаты элементного анализа, ИК и КР спектры. Также приведены данные по использованным материалам и оборудованию.

В третьей главе (обсуждение результатов) приведены и проанализированы данные об условиях синтеза, строения и свойствах исследованных соединений.

Комплексы, имеющие островную структуру

Синтез и строение солей, содержащих кластерный анионный комплекс $[\{M_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$ ($M = Mo, W$)

Наноразмерные комплексы $[\{M_3S_4(H_2O)_5\}_4\{\gamma-SiW_{10}O_{36}\}_4]^{16-}$ ($M = Mo, W$) образуются при реакции треугольных халькогенидных кластеров $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ (электрофилы) и лакунарных кеггиновских анионов $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ (нуклеофилы) в водном растворе в интервале pH от 1 до 5.

Для $M = Mo$ получены диметиламмонийная и калиевая соли $[Me_2NH_2]_{16}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4] \cdot 28H_2O$ (3а) и $K_{16}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4] \cdot \approx 30H_2O$ (3б). Для диметиламмонийной соли выполнено рентгеноструктурное исследование. Рентгеноструктурное исследование вольфрамового комплекса показало, что полученное соединение изоструктурно 3а, а в целом комплекс имеет состав $[(CH_3)_2NH_2]_{10}K_6[\{W_3S_4(H_2O)_5\}_4\{\gamma-SiW_{10}O_{36}\}_4] \cdot 28H_2O$ (4). Состав соединений уточнен методом элементного анализа.

По данным рентгеноструктурного анализа, анионный комплекс $[\{M_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$ содержит 52 атома переходных металлов и имеет порфириноподобную циклическую структуру. Четыре фрагмента $\{\gamma-SiW_{10}\}$ соединены фрагментами $\{M_3S_4\}$ через мостиковые атомы кислорода (рис. 1)

Циклический анионный комплекс $[\{M_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$ имеет ван-дерваальсов размер $\sim 30 \text{ \AA}$ в широкой части и $\sim 16 \text{ \AA}$ в узкой части. Внутренняя полость циклического аниона имеет ван-дерваальсов диаметр $\sim 4.4 \text{ \AA}$ и заполнена только молекулами кристаллизационной воды. В кристалле анионы образуют паркетные слои (рис. 2), которые далее чередуются по закону *ABAB* вдоль кристаллографической оси *c*.

Катионы и часть кристаллизационной воды располагаются в сложных каналах, образующихся в каждом слое, а также между этими слоями.

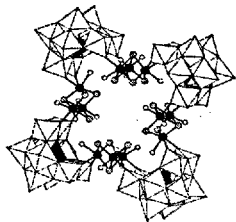


Рис. 1. Строение анионного комплекса $[(M_3S_4(H_2O)_3)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$. Кластеры $\{M_3S_4\}$ показаны шариками и палочками, фрагменты $\{\gamma-SiW_{10}\}$ – полиэдрами



Рис. 2. Упаковка циклических анионных комплексов $[(M_3S_4(H_2O)_3)_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$ внутри одного слоя, проекция на плоскость ab

Синтез и структура $[Na_{12}(OH)_4(H_2O)_{28}][Sn_8W_{18}O_{66}] \cdot 18H_2O$ (5)

Новый полиоксометаллат $[Sn_8W_{18}O_{66}]^{8-}$ синтезирован из моноядерных реагентов, а именно при взаимодействии хлорида олова (II) и вольфрамата натрия в формиатном буфере ($pH \approx 3.5$). Оранжевые кристаллы **5** в форме шестиугольных пластинок получены диффузией ацетона в коричневый реакционный раствор.

По данным рентгеноструктурного анализа, анион $[Sn_8W_{18}O_{66}]^{8-}$ имеет симметрию D_{3h} и состоит из двух полиоксовольфраматных фрагментов $B-\{\alpha-SnW_9O_{33}\}^{10-}$, связанных между собой шестью катионами Sn(II) (рис. 3).

Шесть катионов Sn (II), связывающие между собой анионы $\{\alpha-SnW_9O_{33}\}^{10-}$, лежат в одной плоскости и образуют правильный шестиугольник с расстояниями $d(Sn - Sn)$ 3.586(4) Å. Неподделенная пара электронов на данных катионах олова направлена наружу аниона $[Sn_6(SnW_9O_{33})_2]^{8-}$, что открывает перспективы использования $[Sn_8W_{18}O_{66}]^{8-}$ в качестве *p*-донорного лиганда.

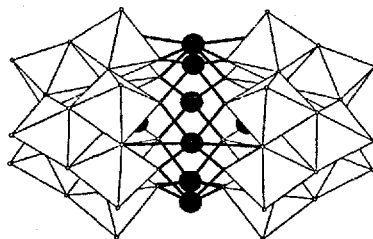


Рис. 3. Строение аниона $[Sn_8W_{18}O_{66}]^{8-}$ (атомы Sn показаны черными шарами, фрагменты $\{WO_6\}$ – белыми октаэдрами)

Катионы Na^+ в данном соединении гидроксо- и аква-мостиками связаны в бесконечные катионные сетки. Внутри катионной сетки можно выделить циклические шестиядерные фрагменты, в которых шесть атомов натрия аква-мостиками связаны в циклы, и трехядерные фрагменты, где три катиона натрия соединены между собой μ_3 -гидроксомостиком и тремя μ_2 -аква-мостиками. В кристалле катионные сетки уложены слоями, перпендикулярными оси c , между ними расположены анионы $[\text{Sn}_6(\text{SnW}_9\text{O}_{33})_2]^{8-}$. Свободное пространство между анионами и катионными сетками заполнено молекулами кристаллизационной воды.

Синтез координационных полимеров на основе полиоксоанионов $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$

Полиоксоанион $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ ($\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$) имеет размер около 2.5 нм, в ширину - около 1.7 нм. Внутри аниона $\{\text{Mo}_{36}\}$ есть полость, диаметром около 0.4 нм, которую могут занимать молекулы воды.

В ходе исследования было обнаружено, что полиоксомолибдат $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$ легко реагирует с оксофильными катионами лантаноидов с образованием полимерных соединений. При этом в координации к оксофильным металлам участвуют только терминальные атомы кислорода цис- MoO_2^{2+} групп $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$ четырех различных структурных типов (А, В, С и D) (Рис. 4).

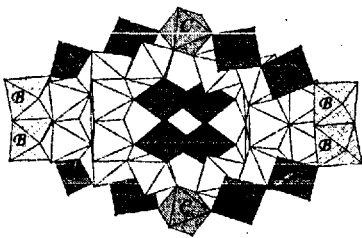


Рис. 4. Структура полиоксомолибдата $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$: закрашены октаэдры, в которых атомы кислорода цис- MoO_2^{2+} -групп способны координировать атомы лантаноидов. Буквой обозначен структурный тип цис- MoO_2^{2+} -группы

Всего было получено 16 новых полимерных комплексов на основе полиоксоаниона $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$ и катионов лантаноидов, которые можно разбить на несколько групп соединений со сходным строением. Все полученные соединения представляют собой оранжевые кристаллические вещества.

Координационный полимер с кармашковой структурой

• Координационный полимер с кармашковой структурой
 $(\text{H}_2\text{O})_2[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}\text{Cl} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (6).

Соединение 6 является единственным полимерным комплексом с трехмерной структурой в полученной серии. В данном соединении каждый полиоксометаллатный фрагмент $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}$ координирован десятью катионами лантана и таким образом связан с 8-ю соседними полиоксометаллатными фрагментами.

В данном полимере реализованы все возможности координации полиоксометаллатного фрагмента к катионам La: через атомы кислорода типов А, В, С и D. Это единственный пример полимерного соединения, для которого реализуется координация кислородных атомов D - типа.

В структуре можно выделить два типа катионов La:

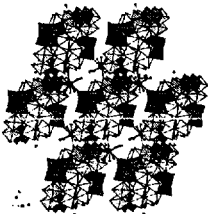


Рис. 5. Координация полиоксоанионов $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$ в 6 катионами La первого типа.

Фрагменты $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9\}$ показаны в шариках и палочках (La – серые шары; O – белые шары); полиоксометаллатные фрагменты - в полиэдрах (цвета полиэдров такие же, как на рис. 4)



Рис. 6. Координация полиоксоанионов $\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\}$ в 6 катионами La второго типа

- Каждый катион первого типа обеспечивает связывание трех полиоксометаллатных строительных блоков в плоскости, параллельной кристаллографической плоскости ab в последовательности $\text{A}-\text{MoO}_2^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{D}-\text{MoO}_2^{2+}$ вдоль оси a и $\text{C}-\text{MoO}_2^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{D}(\text{A})-\text{MoO}_2^{2+}$ вдоль оси b (рис. 5).

- Образованные таким образом псевдослои связаны в каркас при помощи катионов лантана второго типа. Связывание осуществляется вдоль диагонали между кристаллографическими осями a и c в последовательности $\text{A}-\text{MoO}_2^{2+}-\text{La}^{3+}-\text{B}-\text{MoO}_2^{2+}$ (рис. 6).

Координационные полимеры со слоистой структурой

• Для неодиима и самария были получены изоструктурные комплексы, обладающие слоистой структурой с общей формулой $[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\}_4\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\}]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Nd}$ (11), Sm (12), $n = 21 \div 24$).

Здесь важно подчеркнуть необходимость использования при синтезе именно хлоридов лантаноидов, т.к. при использовании,

например, нитрата неодима происходит образование комплекса с цепочечным строением (см. ниже).

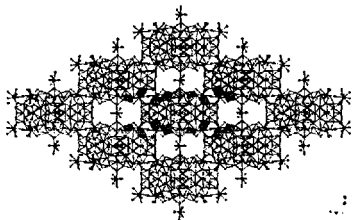


Рис. 7. Строение полимерного слоя в соединениях 11 и 12

В 11 и 12 лантаноиды одного типа разупорядочены и координируют атомы кислорода типа С двух соседних $\{Mo_{36}(NO)_4\}$ фрагментов вдоль кристаллографической оси b . Лантаноиды другого типа обеспечивают связывание полиоксоанионов вдоль диагонали между осями b и c в последовательности $A-MoO_2^{2+}-Ln^{3+}-B-MoO_2^{2+}$ (рис. 7).

Неодим и самарий в этих соединениях имеют КЧ 9.

• В случае октакоординированного гадолиния получается слоистое соединение $[\{Gd(H_2O)_5\}_4\{Mo_{36}(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}\}] \cdot 34H_2O$ (14) с другой структурой, в котором каждый полиоксомолибдат координирован восемью катионами Gd^{3+} и таким образом связан с четырьмя соседними полиоксоанионами.

В структуре катионы гадолиния первого типа обеспечивают связывание в направлении оси b в последовательности $A-MoO_2^{2+}-Gd^{3+}-$

$C-MoO_2^{2+}$, второго типа – вдоль оси c в последовательности $A-MoO_2^{2+}-Gd^{3+}-B-MoO_2^{2+}$.

Координационные полимеры с цепочечной структурой

• Следующая группа соединений – это четыре изоструктурных полимерных комплекса с цепочечной структурой, полученные для лантаноидов начала ряда: La (7), Ce

(8), Pr (9) и Nd (10) с общей формулой

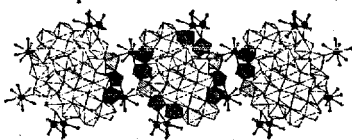
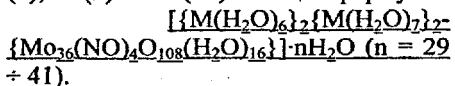


Рис. 8. Строение полимерной цепи в соединениях 7 – 10



В структуре данных соединений также можно выделить два типа катионов лантаноидов. Из

них только один тип принимает участие в образовании полимерной цепи, обеспечивая связывание в последовательности $A-MoO_2^{2+}-Ln^{3+}-C-MoO_2^{2+}$ вдоль оси a . Катионы лантаноидов второго типа разупорядочены и координируют атомы кислорода А-типа лишь одного полиоксометаллатного фрагмента (рис. 8).

В кристалле образованные таким образом цепи укладываются параллельно друг другу вдоль оси *a*.

• Для лантаноидов конца ряда (Eu (13) и от Tb до Lu (15 - 21)) получен ряд изоструктурных полимерных цепочечных комплексов с иной структурой с общей формулой $(\text{H}_2\text{O})_3[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 29 + 56$). Они кристаллизуются в тригональной сингонии в пространственной группе *R-3c*.

В этих соединениях каждый полиоксомолибдат координирован четырьмя лантаноидами. Два катиона лантаноида, связанных центром инверсии, принимают участие в образовании цепи, координируя атомы кислорода А-типа двух полиоксоанионов. Другие два катиона координируют атомы кислорода А-типа только одного полиоксомолибдата (рис. 9).

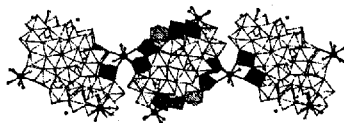


Рис. 9. Строение полимерной цепи в соединениях 13 и 15 - 21

В кристаллах бесконечные цепи укладываются с образованием псевдослоев, перпендикулярных кристаллографической оси *c*. Полученные псевдослои далее укладываются таким образом, что цепи каждого слоя располагаются под углом 60° к цепям соседних слоев (рис.10). При этом образуются направленные вдоль оси *c* каналы со средним диаметром около 1.5 нм, заполненные молекулами кристаллизационной воды. В случае $M = \text{Tm}$, помимо молекул воды в каналах располагаются хлорид анионы.



Рис. 10. Упаковка цепей в кристаллических структурах 13 и 15 - 21 (вид вдоль оси *c*). Полиоксометалллатные фрагменты соседних цепей для ясности имеют разный цвет

Сравнение реакционной способности полиоксометаллатов $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$

Полиоксомолибдат $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, обладает такой же, как и $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$, структурой, где NO лиганды замещены на кислород, а все атомы молибдена имеют степень окисления +6. В

данной работе было проведено сравнение реакционной способности этих полиоксометаллатов в реакциях с лантаноидами.

Оказалось, что нитрозилсодержащий полиоксометаллат $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и его кислородный аналог $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ имеют различную реакционную способность. С заменой четырех NO – лигандов кислородом понижается общий отрицательный заряд комплекса, соответственно уменьшается нуклеофильность терминальных атомов кислорода полиоксоаниона. Это приводит к существенным различиям в реакционной способности этих полиоксоанионов.

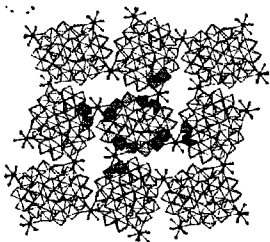


Рис. 11. Строение полимерного слоя в соединении 22

Для $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ полимерные комплексы не удается получить прямой реакцией в водных растворах, содержащих полиоксоанион и катион лантаноида. Единственный полимерный комплекс $(\text{H}_3\text{O})_3\{[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (22) на основе $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ был получен кипячением водного раствора молибдата натрия и солянокислого гидроксиламмония.

В данном соединении каждый полиоксометаллатный фрагмент координирован четырьмя катионами Nd^{3+} . В координации принимают участие только все атомы кислорода А-типа. Таким образом образуются бесконечные слои, где каждый полиоксоанион соединен с четырьмя соседними (рис. 11). В кристалле слои укладываются перпендикулярно кристаллографической оси *a*.

Исследование свойств полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов

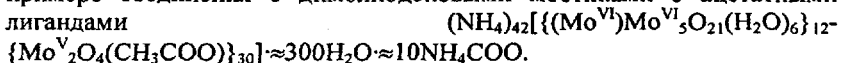
Анионы кеплератов имеют икосаэдрическую симметрию и похожи на полые шары, заполненные молекулами кристаллизационной воды (A.Muller et al // Chem. Commun. – 1999. – P. 1347 – 1358). Они состоят из двенадцати фрагментов $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}$, которые расположены по вершинам икосаэдра и связаны между собой 30-ю мостиковыми фрагментами. Таким образом, общую формулу кеплерат анионов можно записать как $\{[(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]_{12}\text{B}_{30}\}^{n-}$. Чаще всего в виде связующих мостиковых фрагментов (В) выступают димolibденовые фрагменты с общей формулой $\{\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{L})\}$, где L – различные кислородсодержащие кислотные остатки, реже моноядерные

блоки, например катионы железа (III). Диаметр такого аниона составляет около 3 нм.

Икосаэдрический анион кеплерата обладает большой внутренней полостью (диаметром около 1.7 нм), заполненной некоординированными молекулами воды (рис. 12).

Исследование термической устойчивости кеплератов

Термическая устойчивость кеплератов была исследована на примере соединения с димолибденовыми мостиками с ацетатными лигандами



Методами ДТА и КР-спектроскопии показано, что при нагревании вплоть до 190°C происходит удаление всех молекул кристаллизационной воды, в том числе из внутренней полости кеплерата, при этом симметрия полиоксомолибденового остова сохраняется. Полученный

результат свидетельствует о достаточно высокой термической стабильности

полиоксомолибденового остова в кеплератах. Гигантские наноразмерные кеплераты после удаления гостевых молекул воды могут быть использованы для включения новых гостей малых размеров.

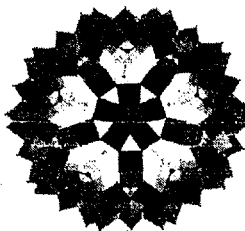
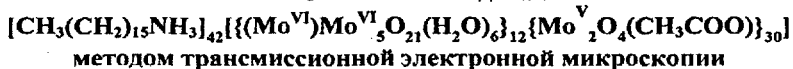


Рис. 12. Строение кеплерат аниона $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$

Синтез и исследование

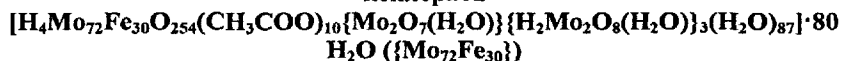


Совместно с Иркутским Лимнологическим институтом СО РАН впервые была показана возможность наблюдения анионных кеплератных комплексов в электронный микроскоп. Для этого полиоксомолибдаты были иммобилизованы в эпоксидной смоле. При этом потребовалось перевести аммонийную соль кеплерата в растворимую в ацетоне цетавлоновую ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3^+$) соль.

Эпоксидная смола с образцом была разрезана на ультратонкие пластинки толщиной 60 – 70 нм, которые изучали под электронным микроскопом. Таким образом были получены снимки высокого разрешения, на которых видны отдельные частицы. Средний размер частиц составляет $3,38 \pm 0,41$ нм. Размеры частиц хорошо

соответствуют размерам анионов кеплерата, полученных из рентгеноструктурного анализа.

Исследование каталитических свойств железосодержащего кеплерата



Совместно с группой к.х.н. О.А. Холдеевой из Института катализа СО РАН (Новосибирск) была исследована каталитическая активность железосодержащего кеплерата в реакциях окисления метилфенилсульфида в метилфенилсульфоксид пероксидом водорода и трет-бутилгидроперекисью. Обнаружено, что молекулы железосодержащего кеплерата $[\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{254}(\text{CH}_3\text{COO})_{10}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{87}] \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ обладают каталитической активностью в реакциях окисления метилфенилсульфоксида в метилфенилсульфид перекисью водорода, и значительно меньшей активностью в реакциях окисления MePhS в MePhSO трет-бутилгидроперекисью. При этом каталитическая активность $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ в основном обусловлена входящими в его состав атомами молибдена.

Реакции кеплерата $(\text{NH}_4)_{42}\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12} \cdot \{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30} \cdot \approx 300\text{H}_2\text{O} \cdot \approx 10\text{NH}_4\text{COO}$

Были сделаны некоторые наблюдения по поводу реакционной способности гигантских сферических анионов кеплерата $[\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]^{42-}$. Оказалось, что в присутствии солей некоторых металлов происходит деградация кеплерат анионов с образованием различных соединений.

Обнаружено, что реакции кеплератов с солями Ni^{2+} в водном растворе приводят к разрушению полиоксомолибденового комплекса $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}\text{L}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ и образованию гетерометаллического комплекса $[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ранее полученного по другой реакции (A. Muller et al. // Inorg. Chem. – 2000. – V. 39. – P. 5176 – 5177). Реакция кеплерата с хлоридом никеля (II) может рассматриваться как новый удобный способ синтеза соединения $[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}\}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Реакции кеплерата $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}\text{CH}_3\text{COO}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ с оксофильными катионами лантаноидов также протекают с разложением кеплерат анионов.

Так реакция $\{\text{Mo}_{132}\}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в условиях близких к условиям, в которых было достигнуто замещение димолибденовых

мостиков на Fe(III) приводит к образованию соединения $[\text{Gd}_4\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ (14).

Аналогичная реакция с нитратом эрбия привела к кристаллизации $(\text{H}_3\text{O})_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза наноразмерных комплексов $\{[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3]_4\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\}_4\}^{16-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), содержащих 52 атома металла и обладающих циклической порфириноподобной структурой, из трехъядерных кластеров $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (электрофил) и дивалентного лакунарного полиоксометаллата $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (нуклеофил).

2. Получен новый полиоксвольфраомостаннат $[\text{Sn}_8\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{8-}$, который содержит два тривалентных лакунарных кеггиновских фрагмента $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{10-}$, связанных между собой шестью катионами олова (II). Связывание двух лакунарных анионов $[\text{ЭW}_9\text{O}_{33}]^{n-}$ одновременно шестью катионами обнаружено впервые.

3. Экспериментально доказано, что полиоксометаллат $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ реагирует с широким рядом солей лантаноидов с образованием координационных полимеров. Получено 16 новых полимерных комплексов, в которых анионные строительные фрагменты $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ связаны катионами лантаноидов в цепи, слои или трехмерный каркас. Анализ структурных данных полученных соединений показал, что в координации к оксофильным металлам участвуют только терминальные атомы кислорода дис- MoO_2^{2+} групп $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ четырех различных структурных типов.

4. Структурный аналог $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ - полиоксоанион $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, в котором NO лиганды замещены на кислород, обладает меньшей реакционной способностью. Единственный известный к настоящему времени полимерный комплекс на основе $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, обладающий слоистой структурой, получен в данной работе не напрямую (из $\{\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}\}$ и соли лантаноида), а из более простых реагентов.

5. Впервые показана возможность наблюдения полиоксомолибдатов, относящихся к типу кеплератов $\{\text{Mo}_{132}\}$, в электронный микроскоп. Разработана методика приготовления образцов для электронной микроскопии, заключающаяся в переводе аммонийной соли кеплерата в цетавлоновую с последующей

иммобилизацией полиоксомolibденовых комплексов в эпоксидной смоле, препятствующей образованию конгломератов из шарообразных молекул.

6. Исследованы каталитические свойства железосодержащего кеплерата $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ в реакциях окисления метилфенилсульфида в метилфенилсульфоксид.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Sokolov M.N., Izarova N.V., Virovets A.V., Fedin V.P., Starikova Z.A., Antipin M.Yu. Preparation and structure of $[Sn_8W_{18}O_{66}]^{8-}$ - a 26-nuclear stannotungstate with a hexagonal belt of six Sn(II) ions with outward-looking lone pairs. // Dalton Trans. – 2003. – P.4389 – 4390.

2. Изарова Н.В., Соколов М.Н., Кадо Э., Сешерес Ф., Федин В.П. Синтез и структура супрамолекулярного полиоксотиометаллатного нанокластера, содержащего 52 атома металла: $[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}_4(\gamma-SiW_{10}O_{36})_4]^{16-}$. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2004. – Т. 53. – С. 1503 – 1506.

3. Изарова Н.В., Соколов М.Н., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю., Федин В.П. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура $[Fe^{III}_3(\mu_3-O)(CH_3COO)_6(H_2O)_3]_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 19H_2O$. // Журн. неорган. химии – 2004. – Т. 49. – С. 690 - 694.

4. Изарова Н.В., Соколов М.Н., Вировец А.В., Платас Х.Г., Федин В.П. Синтез и кристаллическая структура $KNa_3[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_2]_3[\alpha-P_2W_{17}Fe(H_2O)O_{61}] \cdot 32.5H_2O$. // Журн. структур. химии – 2005. – Т. 46. – С. 149 - 155.

5. Izarova N.V., Sokolov M.N., Dolgushin F.M., Antipin M.Yu., Fenske D., Fedin V.P. A Novel Two-Dimensional Framework Solid Composed of Nanosized Molybdenum Oxide Molecules: Synthesis and Characterization of $[\{Gd(H_2O)_3\}_4\{Mo_{36}(NO)_4O_{108}(H_2O)_{16}\}] \cdot 34H_2O$. // C.R. Chim. – 2005. – V. 8. – P. 1922 – 1926.

6. Izarova N.V., Sokolov M.N., Samsonenko D.G., Naumov D.Yu., Rothenberger A., Fenske D., Fedin V.P. One, Two and Three Dimensional Coordination Polymers Built From Large Mo_{36} -Polyoxometalate Anionic Units and Lanthanide Cations. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – P. 4985 - 4996.

И.И.Зар

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет .6.09.2006.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100. Заказ №.74
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

