

На правах рукописи



003058050

ГУЩИН Артем Леонидович

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Artem' with a stylized flourish.

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ТАНТАЛА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

02 00 01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2007

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 Наумов Николай Геннадьевич
кандидат химических наук Фокин Сергей Викторович

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

защита состоится «23» мая 2007 г в 9 30
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 «23» апреля 2007

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л М Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящее исследование выполнено в области синтетической и координационной химии халькогенидных кластеров металлов начала переходного ряда – тантала, молибдена и вольфрама. Халькогенидные кластерные комплексы переходных металлов представляют большое и быстро растущее семейство неорганических соединений и являются привлекательными объектами для исследований. Халькогенидные мостики, такие как Q^{2-} и Q_2^{2-} ($Q = S, Se, Te$), прочно встраиваются в металлокластерные каркасы различной нуклеарности и обеспечивают сохранение кластерного ядра как в окислительно-восстановительных превращениях, так и в реакциях лигандного обмена. Благодаря этому халькогенидные кластеры играют роль «электронных резервуаров», что важно для сверхпроводимости (фазы Шевреля на основе кластеров Mo_6Q_8) и биокатализа (кластеры Fe_4S_4 и Fe_7MoS_9 в живых организмах). Соответственно, основные усилия исследователей были направлены на синтез и изучение Fe/S , Mo/S и $Mo-Fe/S$ кластеров, и на эти два металла приходится большая часть известных халькогенидных кластеров.

Благодаря роли сульфидов молибдена в крупнотоннажном процессе гидроочистки нефти интенсивно изучаются халькогенидные (преимущественно сульфидные и селенидные) кластеры переходных металлов 6 группы. Следует заметить, что теллуридные производные изучены в гораздо меньшей степени. За последнее десятилетие в химии халькогенидных кластеров других переходных металлов достигнут большой прогресс, в особенности это касается рения и металлов 8-10 групп. С другой стороны, наши знания по халькогенидным кластерам переходных металлов 5 группы весьма ограничены. Медленное развитие химии халькогенидных комплексов и кластеров ниобия и особенно тантала в немалой степени связано с оксофильностью этих элементов. Пока отсутствуют области широкого применения халькогенидных комплексов этих элементов, и биологическая роль их не доказана.

Рассматриваемые в данной диссертационной работе соединения относятся к числу четырехъядерных кластеров тантала – нового класса соединений, а также трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама – обширного класса соединений с большим разнообразием типов химических превращений. Они содержат, соответственно, квадраты Ta_4 и треугольники M_3 ($M = Mo, W$) из атомов металлов, связанных через мостиковые моно- и дихалькогенидные лиганды – $Ta_4Q_9^{8+}$ и $M_3Q_7^{4+}$. В литературе мало сведений о реакционной спо-

способности $M_3Q_7^{4+}$ ($Q = S, Se, Te$) в реакциях замещения халькогена Недостаточно изучена координация различных типов лигандов, например, редокс-активных, к этим кластерам, что представляет интерес для исследования электронных взаимодействий кластер – лигандное окружение Важным аспектом современной химии кластерных комплексов является получение на их основе координационных полимеров и супрамолекулярных соединений с заданной структурой Устойчивые халькогенидные кластеры могут использоваться в качестве молекулярных строительных фрагментов для направленного получения кластерных материалов

Цель работы. Целью настоящего исследования являлось

- исследование реакций в системах Ta-Q-X (Q – халькоген, X – галоген), синтез новых халькогенидных кластеров тантала и изучение их структуры и свойств,

- синтез и изучение свойств новых халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, в первую очередь теллуридных, и получение их производных с различными лигандами,

- изучение реакций замещения халькогена в треугольных кластерах Mo и W,

- синтез наноразмерных комплексов и координационных полимеров на основе оксалатных кластерных комплексов Mo и W

Для решения этих задач необходимо было разработать оригинальные методы синтеза, в том числе с использованием таких подходов как механохимическая активация, реакции в расплаве лиганда, высокотемпературные синтезы

Научная новизна. Открыт новый класс четырехъядерных кластерных комплексов тантала с мостиковыми атомами халькогена Методом РСА уставлено строение двух представителей этого класса Изучены их колебательные и электронные спектры, масс-спектрометрическое поведение, электрохимические и магнитные свойства

Разработаны методики синтеза 60 новых треугольных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с мостиковыми лигандами S_2^{2-} , Se_2^{2-} , Te_2^{2-} , $SeTe^{2-}$, STe^{2-} При этом получены и структурно охарактеризованы комплексы с новыми неорганическими лигандами $SeTe^{2-}$, STe^{2-} и $TeBr_3^-$ Найдены подходы к селективному получению смешанных по халькогену кластеров с атомами халькогена определенного типа в заданной позиции в кластерном ядре

Впервые показано, что кластерные оксалаты могут выступать в качестве строительных блоков для получения наноразмерных комплексов и координационных полимеров, содержащих катионы d и f-элементов

Практическая значимость. Разработка оригинальных методов синтеза нового класса соединений тантала – с мостиковыми моно- и дихалькогенидными лигандами, установление их строения и изучение химических превращений послужит основой для последующего изучения аналогичных производных металлов начала переходных рядов. Синтезированные соединения тантала представляют интерес с точки зрения возможных полезных свойств, таких как каталитическая активность, способность давать наноразмерные частицы халькогенидов при разложении или восстановлении, способность образовывать летучие молекулярные производные.

Методы синтеза смешанных по халькогену трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама путем селективного замещения атомов халькогена кластерного ядра является важным методическим подходом для целенаправленной модификации кластерного скелета и связанных с этим физико-химических свойств кластерных комплексов и материалов на их основе.

Разработанные простые способы получения ключевых кластерных комплексов тантала, молибдена и вольфрама служат основой для получения гетерометаллических кластеров (кластерный дизайн), а также для создания наноразмерных супрамолекулярных агрегатов (дизайн твердого тела), которые могут найти применение как гетерогенные катализаторы, материалы с контролируемым размером пор, материалы для ионного обмена и хроматографического разделения.

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:

- методы синтеза новых халькогалогенидов тантала $[\text{Ta}_4(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-S}_2)_4\text{Br}_8]$, $[\text{Ta}_4(\mu_4\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_4\text{I}_8]$ и молибдена $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{TeBr}_3)\text{Br}_2]_2(\text{Te}_2\text{Br}_{10})$, $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(\text{TeI}_3)\text{I}_2]\text{I}$, $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{TeI}_3)_3]_2(\text{I})(\text{TeI}_3)$,

- оригинальные данные по методам синтеза, строению и химическим свойствам 62 новых соединений, в которых кластерный фрагмент координирован различными органическими и неорганическими лигандами,

- способы перевода полимерных халькогалогенидов молибдена и вольфрама в соединения с островной структурой с сохранением архитектуры кластерного фрагмента $\text{M}_3\text{Q}_7^{4+}$ путем механохимической активации,

- данные по реакциям замещения, присоединения, элиминирования халькогена в треугольных халькогенидных комплексах молибдена и вольфрама,

- закономерности строения гетерометаллических наноразмерных комплексов и координационных полимеров на основе треугольных оксалатных комплексов молибдена и вольфрама

Личный вклад. Все эксперименты по получению соединений, их очистке, получению монокристаллов для рентгеноструктурного анализа выполнены диссертантом. Приготовление образцов для рентгенофазового анализа и рентгенофазовый анализ некоторых соединений, съемка электронных спектров поглощения также проводились диссертантом. Обсуждение полученных результатов и написание статей выполнены диссертантом совместно с научным руководителем

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах. XL Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004» (Москва, 2004), Международной конференции «Ломоносов-2005» (Москва, 2005), VIII Международной конференции по спеканию и II Международной конференции по фундаментальным основам механохимических технологий “Механохимический синтез и спекание” (Новосибирск, 2004), XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005), XVII Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Сочи, 2005), Международной конференции “Новые границы современной координационной химии” (Новосибирск, 2005), GECOM 2005 CONCOORD (Autrans-Grenoble, 2005), ISCOM’2005 (Key West, Florida, 2005), XV Международной конференции “Физические методы в координационной и супрамолекулярной химии” (Кишинев, 2006), V Всероссийской конференции по кластерной химии и полиядерным соединениям «Кластеры–2006» (Астрахань, 2006), V Международной конференции по механохимии и механическому сплавлению “INCOME-2006” (Новосибирск, 2006), IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006), 9 Евроазиатской конференции по химическим наукам (EuAs C₂S-9, Анталья, 2006)

Публикации. Результаты работы опубликованы в 9 статьях в отечественных и международных журналах и тезисах 15 докладов

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 190 страницах, включая 72 рисунка и 20 таблиц. Работа состоит из введения, обсуждения результатов (гл 1, 2), экспериментальной части (гл 3),

выводов и цитируемой литературы (356 наименований) Перед каждой частью в обсуждении результатов приведен литературный обзор, в котором рассмотрены имеющиеся в литературе данные по конкретным типам соединений

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

Исследование поддерживалось стипендиями компаний «Haldor Topsøe» и «Rhodia», а также грантом Фонда содействия отечественной науке и стипендией им А В Николаева.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой и второй главах (обсуждение результатов) приведены и проанализированы экспериментальные данные об условиях синтеза, строения и свойствах исследованных соединений. Список полученных соединений и методы исследования суммированы в таблице 1

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений и методы их исследования

№	Соединение	Методы исследования*
I	[Ta ₄ S ₉ Br ₈]	РСА, РФА, ИК, КР, ЭСП, ЦВА, ESI-MS
II	[Ta ₄ Se ₉ I ₈]	РСА, РФА, КР, ЦВА, магнитная восприим-ть
III	[Mo ₃ Se ₇ (TeBr ₃)Br ₂](Te ₂ Br ₁₀)	РСА, РФА, КР
IV	[Mo ₃ Se ₇ (TeI ₃) ₂ I]	РСА, РФА, КР
V	[Mo ₃ Te ₇ (TeI ₃) ₃](I)(TeI ₃)	РСА
VI	(Bu ₄ N) ₃ {[Mo ₃ S _{6,55} Se _{0,45} Br ₆]Br}	РСА, ИК, КР, ESI-MS
VII	(Bu ₄ N) ₃ {[Mo ₃ S _{1,7} Se _{3,3} Br ₆]Br}	ИК, КР, ⁷⁷ Se ЯМР, ESI-MS
VII	(Bu ₄ N) ₃ {[Mo ₃ Se ₇ Br ₆]Br}	РСА, ЭА, ИК, КР, ⁷⁷ Se ЯМР, ESI-MS
IX	(Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ Se ₇ Br ₆]	ЭА, ИК, ESI-MS
X	(NH ₄) ₃ K ₃ {[Mo ₃ Se ₇ (CN) ₆]I} 1, 5 4 5H ₂ O	РСА, ИК, КР, ⁷⁷ Se ЯМР
XI	K ₃ {[Mo ₃ Te ₇ (CN) ₆]I} 2 5H ₂ O	РСА
XII	K ₃ {[Mo ₃ Te ₇ (CN) ₆]SeCN} 3 25H ₂ O	РСА, ИК, ESI-MS
XIII	Cs _{3,5} K{[W ₃ Te ₇ (CN) ₆]Br}Br _{1,5} 4 5H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ¹²⁵ Te ЯМР
XIV	Cs ₂ K{[W ₃ Te ₇ (CN) ₆]Br _{0,8} Cl _{0,2} } 2 5H ₂ O	РСА, ИК, ЭСП
XV	Cs ₃ {[W ₃ Te ₇ (CN) ₆]Br} 2H ₂ O	РСА, ИК
XVI	Cs ₂ K ₄ {[W ₃ Te ₇ (CN) ₆]Cl}Cl 5H ₂ O	РСА, ЭА, ИК, ESI-MS

XXVII	$(\text{Ph}_4\text{P})_3\{[\text{W}_3\text{Te}_7(\text{CN})_6]\text{Br}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XXVIII	$\text{K}_3\{[\text{W}_3\text{Te}_6\text{Se}_3(\text{CN})_6]\text{Br}\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА
XIX	$\text{Cs}_{1.59}\text{K}_{1.41}\{[\text{W}_3\text{Te}_6\text{Se}_3(\text{CN})_6]\text{Br}\} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	РСА
XX	$\text{K}_5[\text{W}_3\text{TeSe}_3(\text{CN})_9]$	РСА, ЭСП
XXI	$\text{K}_5[\text{W}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]$	ЕДАХ, ЭСП
XXII	$\text{K}_5[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9]$	ЕДАХ, ЭСП
XXIII	$[\text{Mo}_3\text{Te}_7((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]$	ЭА, ИК, КР, ЭСП, ^{125}Te ЯМР
XXIV	$[\text{Mo}_3\text{S}_{0.90}\text{Te}_{6.10}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3](\text{EtO})_2\text{PS}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, КР, ^{125}Te ЯМР, ^{31}P ЯМР, ESI-MS
XXV	$[\text{Mo}_3\text{O}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_6((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3](\text{EtO})_2\text{PS}_2$	РСА, ЭА, ИК, КР, ^{125}Te ЯМР, ^{31}P ЯМР, ESI-MS
XXVI	$[\text{W}_3\text{Te}_7((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$	РСА, ИК, КР, ЭСП
XXVII	$[\text{Mo}_3\text{Te}_4\text{S}_1((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]$	РСА, ИК, ESI-MS
XXVIII	$[\text{W}_3\text{Te}_{4.25}\text{S}_{2.75}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}$	РСА, ИК, КР, ESI-MS
XXIX	$[\text{W}_3\text{Te}_{4.3}\text{S}_{2.7}((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3]\text{Br}_{0.62}\text{Cl}_{0.38}$	РСА, ESI-MS
XXX	$\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{acac})_3]\text{Br}\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	РСА, ЭА, ИК, ^1H ЯМР, ESI-MS
XXXI	$\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{acac})_3]\text{Br}\} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	РСА, ЭА, ИК, ^1H ЯМР
XXXII	$\text{K}_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{KBr}$	РСА, ЭА, ИК, КР, ТГА
XXXIII	$\text{Cs}_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 0.5\text{CsCl} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XXXIV	$(\text{Et}_4\text{N})_1.3\text{H}_3[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XXXV	$\text{K}_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{KBr}$	РСА, ЭА, ИК, КР, ^{77}Se ЯМР, ТГА
XXXVI	$\text{K}_2[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{KBr}$	РСА, ЭА, ИК, КР, ТГА
XXXVII	$\text{K}(\text{H}_2\text{en})_2\{[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Br}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XXXVIII	$\text{K}_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	ЭА, ИК
XXXIX	$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, ЭСП
XL	$(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SCH}_2\text{Cl}_2$	РСА, ЭА, ИК, ЭСП
XLI	$\text{K}_2[\text{W}_3\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, ИК, ЭСП
XLII	$\text{K}_2[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, ИК, ЭСП
XLIII	$\text{K}_3\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2\text{Br}\}\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	РСА
XLIV	$[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XLV	$\{[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\text{Br}\} \cdot 24.35\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, ТГА
XLVI	$\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\text{Br}\} \cdot 24.95\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, ТГА
XLVII	$\text{K}\{[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}\} \cdot 14.7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
XLVIII	$\text{K}\{[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}\} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, ТГА, ESI-MS
XLIX	$\text{K}\{[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}\} \cdot 13.33\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
L	$\text{K}\{[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Br}\} \cdot 13.17\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
LI	$\text{K}_2[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3)_4\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 14.33\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК
LII	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{PdPPH}_3)_4\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0.23\text{H}_2\text{O}$	РСА, ESI-MS
LIII	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ЭА, ИК, ЦВА
LIV	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	РСА, ЭА, ИК, ЦВА
LV	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	ИК, ESI-MS
LVI	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{Se}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	ЭА, ИК, ^{77}Se ЯМР
LVII	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3(\text{CuI})\text{Se}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	ESI-MS
LVIII	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{CuSCN})\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ЭА, ИК, ESI-MS, ЦВА
LIX	$\text{K}_2[\text{Mo}_3(\text{CuBr})\text{S}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	РСА, ИК
LX	$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ca})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ЭА, ИК, ESI-MS

LXI	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_5\text{S}_{1,28}(1,2\text{-dmit})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ESI-MS
LXII	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{Se}_7(1,2\text{-dmit})_3]$	ЭА, ИК, ESI-MS

* РФА – рентгеноструктурный анализ монокристаллов, РФА – рентгенофазовый анализ, ЭА – элементный анализ, EDAX – рентгенофлуоресцентный анализ, ТГА – термogrавиметрический анализ, ИК – инфракрасные спектры, КР – спектры комбинационного рассеяния, ЭСП – электронные спектры поглощения, ЯМР – спектры ядерного магнитного резонанса, ESI-MS – электроспрей-масс-спектры, ЦВА – циклическая вольтамперометрия, асас – ацетилацетонат, еп – этилендиамин, РPh₃ – трифенилфосфин, dmit - 1,3-дитиа-2-тион-дитиолат

Для количества молекул растворителя в кристаллосольватах указана величина, полученная из данных РФА

Третья глава – экспериментальная часть В ней приведены методики синтеза 62 новых соединений и данные их физико-химического исследования Также приведена информация об использованных материалах и оборудовании.

Кластерные халькогалогениды тантала и молибдена

Высокотемпературный синтез из простых веществ является одним из основных методов получения халькогенидных кластеров металлов начала переходных рядов (Nb, Mo, W, Re) В работе получено пять новых соединений с использованием данного подхода, четыре из которых описаны ниже. Для этого металл, халькоген и галоген в заданном стехиометрическом соотношении помещали в стеклянную или кварцевую ампулу Ампулу вакуумировали и отпайвали, затем грели в муфельной печи при 300–400° С в течение 3–6 суток и медленно

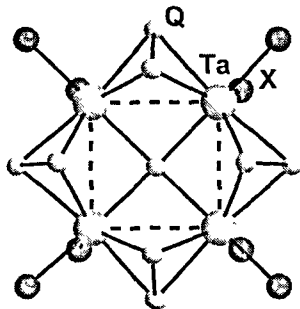


Рис 1 Структура $\text{Ta}_4\text{Q}_9\text{X}_8$

охлаждали до комнатной температуры. После этого в более горячей зоне находился плав, а в менее горячей области – монокристаллы, которые легко отделялись Продукты реакции идентифицировали с помощью РФА и РФА

Реакции между танталом, серой и бромом, а также танталом, селеном и йодом в соотношении 4 9 4 приводят к образованию квадратных кластеров тантала состава $[\text{Ta}_4(\mu_4\text{-Q})(\mu_2\text{-Q}_2)_4\text{X}_8]$ (I и II, Q = S, Se, X = Br, I, рис 1) с хорошими выходами Это новое семейство

халькогенидных кластеров, содержащих квадрат Ta_4 , координированный μ_4 -мостиковым атомом халькогена и четырьмя дихалькогенидными лигандами, образуя кластерное ядро $\text{Ta}_4\text{Q}_9^{8+}$ ($\text{Ta-Ta} \sim 3,30 \text{ \AA}$) При этом каждый атом тантала дополнительно связан с двумя гало-

генид-ионами. Лиганды Q_2^{2-} координируются асимметрично, давая два неэквивалентных типа атомов халькогена – в плоскости квадрата (экваториальные) и над плоскостью (аксиальные).

Сульфидный кластер растворяется в ацетонитриле, давая винно-красный раствор с характеристичными полосами поглощения в видимой области (530 и 750 нм). Согласно квантово-химическим расчетам, выполненным в лаборатории физической химии конденсированных сред ИХХ СО РАН д ф -м н С Г Козловой, ВЗМО представляет собой связывающую орбиталь, ответственную за связывание в кластере, на которой расположено два электрона. Существуют четыре разрешенных электронных перехода с ВЗМО на вышележащие молекулярные орбитали, также имеющие в основном М-М характер

Реакции между молибденом, селеном, теллуром и бромом (или йодом) дают халькогалогениды состава

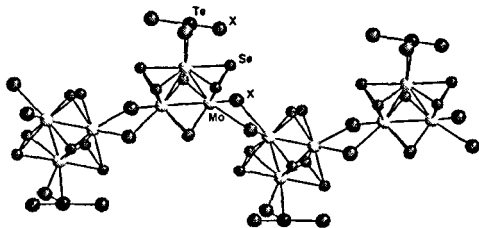
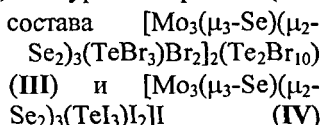


Рис 2 Зигзагообразные цепочки в кристаллических структурах III и IV

с высокими выходами. Полученные соединения содержат кластерные фрагменты $Mo_3Se_7^{4+}$, связанные мостиковыми галогенидными лигандами в бесконечные цепи. При этом к одному из трех атомов молибдена коор-

динирован лиганд TeI_3^- или $TeBr_3^-$ (см рис 2). Следует отметить, что соединение IV является первым примером комплекса, содержащего лиганд $TeBr_3^-$.

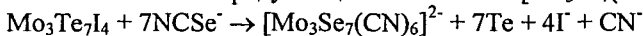
Треугольные кластерные комплексы молибдена и вольфрама

Для синтеза треугольных комплексов Mo и W в качестве исходных соединений были выбраны полимерные халькогалогениды $[\infty M_3Q_7X_2X_{4/2}]$ ($M = Mo, W, Q = S, Se, Te, X = Br, I$), хорошо известные со второй половины прошлого столетия. Они отличаются низкой реакционной способностью. В данной работе изучены реакции таких полимеров с расплавом селеноцианата калия, а также механохимические реакции с различными соединениями в вибрационной мельнице.

Реакции с расплавом KNCSe. Реакции треугольных халькогалогенидов Mo и W с расплавом KNCSe проводили при 200-220° С в атмо-

сфере аргона, продукты реакций экстрагировали водой. В результате наблюдаются не только замещение галогенид-ионов на цианидные лиганды, но и замещение и элиминирование халькогена в кластерном ядре и образование смеси анионных комплексов. Электроспрей-масс-спектрометрия является очень удобным методом для исследования таких процессов. Масс-спектроскопический мониторинг свидетельствует о ступенчатом протекании четырех различных процессов:

1) Реакции замещения халькогена в кластерном ядре $M_3Q_7^{4+}$. При взаимодействии $Mo_3S_7Br_4$ и $Mo_3Te_7I_4$ с расплавом $KNCSe$ происходит последовательное замещение серы и теллура на селен и образование в качестве конечного продукта цианокомплекса $[Mo_3Se_7(CN)_6]^{2-}$ (в X)



2) Реакции замещения и элиминирования халькогена в кластерном ядре $M_3Q_7^{4+}$. При взаимодействии $W_3S_7Br_4$ и $W_3Te_7Br_4$ с $KNCSe$ также наблюдается полное замещение серы и теллура на селен с образованием комплекса $[W_3Se_7(CN)_6]^{2-}$, который дальше теряет три атома селена и превращается в комплекс $[W_3Se_4(CN)_6]^{2-}$.

3) Реакции элиминирования халькогена в кластерном ядре $M_3Q_7^{4+}$.
 $W_3S_7Br_4 + 12NCSe^- \rightarrow [W_3S_4(CN)_9]^{5-} + 4Br^- + 12Se + 3NCSe^-$

4) Реакции с сохранением кластерного ядра $M_3Q_7^{4+}$.
 $Mo_3Se_7Br_4 + 6NCSe^- \rightarrow [Mo_3Se_7(CN)_6]^{2-} + 6Se + 4Br^-$

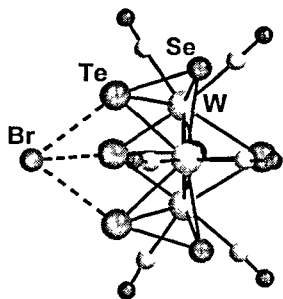


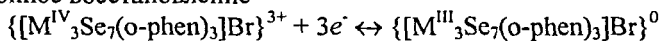
Рис 3 Структура ассоциата $\{[W_3Te_4Se_3(CN)_6]^{2-}\}$

Таким образом, селеноцианат служит одновременно источником селена для образования селенидных кластеров и источником цианидных лигандов. Для реакции $W_3Te_7Br_4$ с $KNCSe$ с помощью электроспрей-масс-спектрометрии и PCA установлена последовательность замещения атомов теллура в исходном кластере $W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}Te_{eq})_3^{4+}$ на атомы селена. Сначала замещаются три атома теллура, находящиеся в экваториальных позициях лигандов Te_2^{2-} , затем еще три атома в аксиальных позициях этих же лигандов, затем получившийся кластер $W_3TeSe_6^{4+}$ превращается в кластер $W_3Se_7^{4+}$ в результате замещения μ_3-Te^{2-} , и в кластер $W_3TeSe_3^{4+}$ в результате элиминирования трех атомов селена. В свою очередь, кластеры $W_3Se_7^{4+}$ и $W_3TeSe_3^{4+}$ превращаются в кластер $W_3Se_4^{4+}$ в результате элиминирования трех атомов селена и замещения апикального атома теллура, соответственно. Таким об-

разом, реакция теллуробромид вольфрама с расплавом селеноцианата калия дает сложную смесь цианидных комплексов $W_3Q_7^{4+}$ и $W_3Q_4^{4+}$, из которой в определенных условиях удалось выделить и структурно охарактеризовать смешанный по халькогену комплекс $\{[W_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-TeSe})_3(\text{CN})_6]\text{Br}\}^{3-}$ (в XVIII, XIX), содержащий новый неорганический лиганд TeSe^{2-} (см. рис. 3)

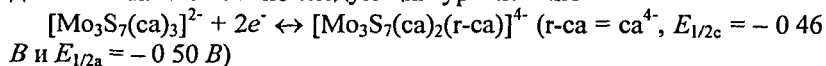
Реакции с расплавом о-фенантролина Комплексы с о-фенантролином и его замещенными производными широко изучаются благодаря их способности переходить в долгоживущие возбужденные состояния при переносе заряда от металла к лиганду. Было известно, что реакции $M_3Se_7Br_4$ ($M = Mo, W$) с расплавом о-фенантролина приводят к образованию молекулярных комплексов $[M_3(\mu_3\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_3(o\text{-phen})_3]Br_4$. В данной работе строение этих комплексов было установлено методом РСА, изучено их электрохимическое поведение

Данные циклической вольтамперометрии, полученные в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН к.х.н Н.Ф. Захарчук, показывают, что оба соединения претерпевают обратимое трехэлектронное восстановление

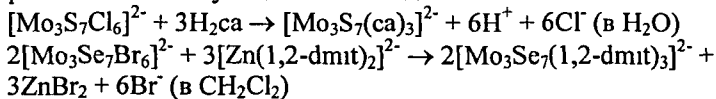


При переходе от молибдена к вольфраму потенциал полуволны существенно изменяется (-0.09 В для Мо и -0.60 В для W), что свидетельствует о протекании процесса восстановления на металле, а не лиганде. Это подтверждается квантово-химическими расчетами, выполненными для комплекса молибдена, согласно которым три дополнительных электрона поступают на орбитали преимущественно металлического характера. При этом образование комплекса с тремя принятыми электронами оказывается даже энергетически выгоднее. Это первый пример обратимого восстановления кластера $M_3Q_7^{4+}$.

При использовании других редокс-активных лигандов, таких как хлораниловая кислота (H_2ca) и 1,3-дитиа-2-тион-дитионат (dmit), полученные комплексы $[Mo_3S_7(ca)_3]^{2-}$ (в LX) и $[Mo_3Se_7(1,2\text{-dmit})_3]^{2-}$ (в LXII) претерпевают двухэлектронное восстановление и окисление, соответственно, связанное, вероятнее всего, с превращениями лигандов ca^{2-} и $dmit^{2-}$ согласно следующим уравнениям



Соединения **LX** и **LXII** в отличие от комплекса с о-фенантролином получены по реакциям лигандного обмена в растворах из соответствующих галогенидных комплексов



Механохимические реакции Механохимические реакции между полимерными халькогалогенидами и лигандами проводили в титановом реакторе с карбидовольфрамовыми шарами в течение 10-16 ч. К преимуществам механохимического синтеза можно отнести доступность исходных халькогалогенидов, отсутствие нежелательного влияния растворителя и экспериментальная простота. Одним из недостатков являются низкие выходы (5-10 %).

В общей сложности по реакциям лигандного обмена в условиях механохимической активации было синтезировано 12 новых соединений. Это галогенидные, оксалатные, ацетилацетонатные, диэтилдитиофосфатные и 1,3-дитиа-2-тиондитиолатные комплексы. Все они были структурно охарактеризованы.

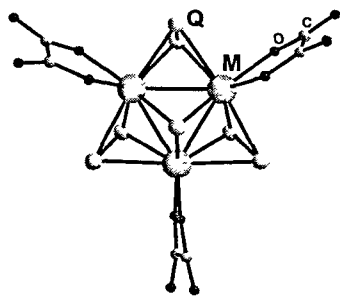
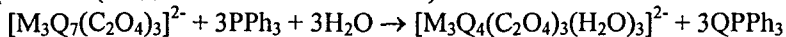


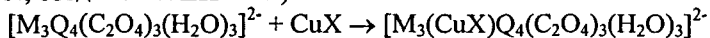
Рис 4 Строение $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ в XXXII–XXXVI

Оксалатные кластеры $\text{M}_3\text{Q}_7^{4+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) Химические свойства оксалатных комплексов $[\text{M}_3\text{Q}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$, рис 4), полученных механохимически, были изучены более подробно (соединения XXXII–XXXVII). Для них осуществлены следующие превращения:

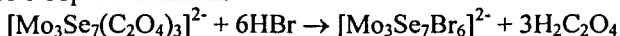
1) элиминирование халькогена в присутствии трифенилфосфина с образованием дефектных кубановых кластеров $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$ с вакантной вершиной (соединения XXXVIII–XLII)



2) последующая координация ряда металлов по трем аксиальным атомам халькогена $\text{M}_3\text{Q}_4^{4+}$ с образованием гетерометаллических кубановых кластеров $\text{Mo}_3(\text{PdPPh}_3)\text{S}_4^{4+}$ и $\text{Mo}_3(\text{CuX})\text{Q}_4^{4+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; соединения LI–LIX)



3) замещение оксалатной группы на бромидную в реакции с конц HBr с образованием IX



Масс-спектрометрически показано ступенчатое протекание реакции замещения

4) координация металлов по свободным атомам кислорода координированной оксалатной группы

Последний тип превращений обнаружен для d и f-элементов. В случае Cu(II) и Ni(II) образуются комплексы с островной структурой, в которых атомы никеля и меди монодентатно координируют один из оксалатных лигандов кластерного комплекса (соединения XLIII и XLIV)

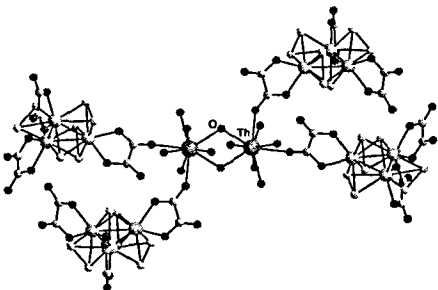
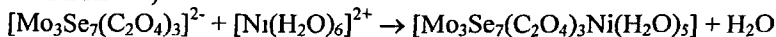


Рис 5 Строение $[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3)_4\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2-}$ в LI

Th(IV) также дает островную структуру в LI, в которой биядерный фрагмент $\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}^{6+}$ монодентатно связан с четырьмя кластерными комплексами (см рис 5)

Напротив, ионы лантаноидов бидентатно координируют оксалатную группу. При этом реализуются различные типы структур. В ряду Pr–Gd образуются островные структуры, в которых два атома лантаноида, связанные через мостиковый оксалатный лиганд, координируют по одному оксалатному лиганду кластерного комплекса (соединения XLVII–L; рис 6)

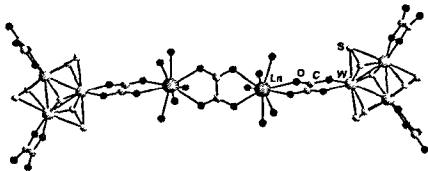
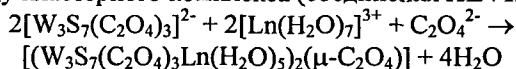


Рис 6 Строение $[(\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ в XLVII–L

В соединениях XLVII, XLVIII и L между ионами лантаноидов наблюдается антиферромагнитное взаимодействие (см рис 6)

La(III) и Ce(III) образуют координационные полимеры $\{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{W}_3\text{S}_7(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_4\} \text{Br } n\text{H}_2\text{O}$ (XLV и XLVI),

содержащие бесконечные слои с большими пустотами, заполненными молекулами воды

Теллуридные кластеры $M_3Te_7^{4+}$ Теллуридные металлокластеры остаются наименее изученными представителями семейства халькогенидных кластеров. Большой размер и диффузные орбитали теллура делают его эффективным мостиковым лигандом, способствующим кластерообразованию. Теллуридные кластеры часто имеют совершенно отличные химические свойства по сравнению с селенидными аналогами, которые, напротив, в значительной степени напоминают сульфидные. В данной работе были использованы два подхода (см. ниже) к синтезу теллуридных кластеров M_3Te_7 с островной структурой. Подходящими исходными соединениями для этого являются теллуругалогениды $Mo_3Te_7I_4$ и $W_3Te_7Br_4$, которые можно получить высокотемпературным синтезом. Например, $W_3Te_7Br_4$ легко получается нагреванием WTe_2 , Te и Br_2 в соотношении 3:1:2 при $390^\circ C$. При взаимодействии его с водным раствором KCN (первый подход) образуется растворимый в воде цианокомплекс $[W_3Te_7(CN)_6]^{2-}$ (в XIII–XVIII), выделенный в виде солей с различными катионами. Второй подход заключается в механохимической реакции $W_3Te_7Br_4$ (или $Mo_3Te_7I_4$) с диэтилдитиофосфатом калия ($K((EtO)_2PS_2)$ или $K(dtp)$), который позволяет получать комплексы $[M_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]^+$ (в XXIII, XXVI), хорошо растворимые в органических растворителях.

Были изучены химические свойства полученных теллуридных кластерных комплексов. В отличие от селенидных и особенно сульфидных аналогов, они не реагируют с нуклеофильными агентами, такими как PPh_3 , но реагируют с сильными электрофилами – бромом и дихлородисульфаном. При этом конечными продуктами оказались комплексы $[M_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ (в XXVII–XXIX; рис 7), содержащие новый неорганический лиганд TeS_2^{2-} . Формально реакция выглядит как замещение Te на S в экваториальной позиции лиганда Te_2^{2-} . Можно предположить, что вначале происходит окислительное элиминирование теллура из экваториальной позиции.

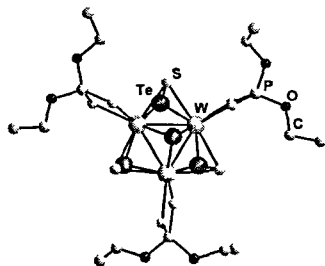
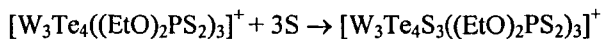


Рис 7 Структура $[W_3Te_4S_3((EtO)_2PS_2)_3]^+$ в XXVII

ное элиминирование теллура из экваториальной позиции.

$[W_3Te_7((EtO)_2PS_2)_3]^+ + 6S_2Cl_2 \rightarrow [W_3Te_4((EtO)_2PS_2)_3]^+ + 3TeCl_4 + 12S$
с последующим присоединением серы, источником которой может служить и диэтилдитиофосфат.



Проблема селективного синтеза смешанных по халькогену кластеров до сих пор до конца не решена. Помимо существовавших ранее и найденных в данной работе реакций взаимного замещения атомов халькогена в кластерном ядре $M_3Q_7^{4+}$, возможно селективное занятие атомами халькогена двух различных типов неэквивалентных позиций в кластерном ядре в процессе его сборки. В данной работе показана возможность селективного получения кластеров $M_3QTe_6^{4+}$ ($Q = S, Se$), в которых атомы серы или селена находятся

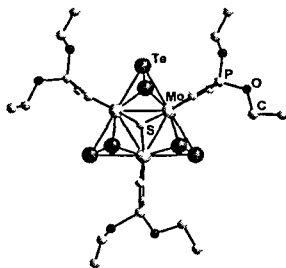


Рис. 8. Строение $[Mo_3STe_6(dtp)_3]^+$ в XXIV

в апикальном положении, а атомы теллура входят в состав только дителлуридных лигандов. Для этого были синтезированы из простых веществ халькобромиды молибдена состава " $Mo_3QTe_6Br_4$ ", которые затем вводили в механохимические реакции с $K(dtp)$ для получения катионных комплексов по разработанным методикам, и установления их строения методом РСА. Так, реакция " $Mo_3STe_6Br_4$ " с $K(dtp)$ приводит к образованию комплекса $[Mo_3STe_6(dtp)_3]^+$ (в XXIV; рис. 8), в котором атом серы занимает исключительно

μ_3 -положение. Получен и селенидный аналог (XXV). При использовании смеси серы и селена ($S/Se = 1/6$) атом серы также входит преимущественно в μ_3 -позицию (в VII).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны высокотемпературные методы синтеза пяти новых кластерных халькогалогенидов тантала и молибдена. Открыт новый класс халькогенидных кластеров тантала – $[Ta_4(\mu_4-S)(\mu_2-S_2)_4Br_8]$ и $[Ta_4(\mu_4-Se)(\mu_2-Se_2)_4I_8]$. Определено их строение. Изучены электронная структура и колебательные спектры.

2. Синтезировано и охарактеризовано 60 новых треугольных халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с различными типами терминальных лигандов (галогениды, цианиды, ацетилацетонаты, оксалаты, 1,3-дитиа-2-тион-дитиолаты, диэтилдитиофосфаты, комплексы с о-фенантролином и хлораниловой кислотой). Получены и структурно охарактеризованы комплексы с новыми неорганическими лигандами. $TeBr_3^-$, TeS^{2-} и $TeSe^{2-}$. Показана широ-

кая применимость механохимического синтеза в качестве препаративного метода в реакциях координационных кластерных полимеров с широким набором лигандов

3 Изучены электрохимические свойства комплексов M_3Q_7 с редокс-активными лигандами Показана их способность претерпевать лигандно-центрированное окисление (1,3-дитиа-2-тиондитиолаты) и восстановление (комплексы с хлораниловой кислотой) На примере комплексов с о-фенантролином впервые показана способность кластерного ядра $M_3Q_7^{4+}$ к обратимому восстановлению

4 Масс-спектрометрически и препаративно изучены реакции замещения халькогена в треугольных кластерах молибдена и вольфрама Установлена последовательность замещения мостиковых атомов халькогена в кластерах $M_3Q_7^{4+}$. $\mu_2-Q_{eq} > \mu_2-Q_{ax} > \mu_3-Q$ Установлено, что в реакциях высокотемпературного синтеза кластеров $M_3Q_7^{4+}$ при одновременном присутствии двух различных халькогенов более легкий халькоген занимает μ_3 -положение На основании найденных закономерностей впервые получены комплексы, содержащие кластерные ядра $Mo_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Te_2)_3^{4+}$ ($Q = S, Se$), $W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}Se_{eq})_3^{4+}$, $W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Se_{ax})_3^{4+}$

5. Впервые показано, что ионы d- и f-элементов координируют треугольные оксалатные комплексы молибдена и вольфрама $[M_3Q_7(C_2O_4)_3]^{2-}$ с образованием наноразмерных комплексов и координационных полимеров

Основные научные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1 Sokolov M N., Gushchin A L., Virovets A V., Peresyapkina E V., Kozlova S G., Fedin V P. Synthesis and Characterization of a Novel Tantalum Chalcogen-Rich Molecular Cluster with Square Planar Metal Core // *Inorg Chem* – 2004 – V 43 – P 7966-7968
- 2 Sokolov M N., Gushchin A L., Naumov D Yu., Gerasko O.A., Fedin V.P. Cluster oxalate complexes $[M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q_2)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$ and $[M_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ ($M = Mo, W, Q = S, Se$) Mechanochemical Synthesis and Crystal Structure // *Inorg Chem.* – 2005 – V 44 P 2431-2436
3. Волков В В., Мякишев К Г., Соколов М Н, Федин В.П., Гушин А Л, Ильинчик Е А Механохимический синтез в химии кластерных систем // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2005 – Т 13 – С 155-164

- 4 Sokolov M N , Abramov P.A , Gushchin A L , Kalinina I V., Naumov D Y , Virovets A V , Peresyapkina E V , Vicent C , Llusar R , Fedin V P Synthesis and reactivity of $W_3Te_7^{4+}$ clusters and chalcogen exchange in the M_3Q_7 (M = Mo, W, Q = S, Se, Te) cluster family // Inorg Chem – 2005 – V 44 P 8116-8124
- 5 Sokolov M N , Gushchin A L , Abramov P.A , Virovets A V , Peresyapkina E V , Kozlova S G , Kolesov B A , Vicent C , Fedin V P Synthesis and structure of $Ta_4S_9Br_8$ An emergent family of early transition metal chalcogenide clusters // Inorg Chem – 2005 – V 44 – P 8756-8761
- 6 Sokolov M N , Gushchin A L , Naumov D Y., Gerasko O A , Fedin V P Cluster oxalate complexes $[W_3(\mu_3-Q)(\mu_2-Q)_3(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$ (Q = S, Se) mechanochemical synthesis and crystal structures // J of Cluster Science – 2005 – V. 16. – P 309-318
- 7 Вировец А В , Гушин А Л., Абрамов П А., Алферова Н И , Соколов М Н , Федин В П Треугольные теллуридные комплексы, содержащие кластерный фрагмент $[M_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_2)_3]^{4+}$ (M = Mo, W) исследование специфических невалентных взаимодействий // Журн Структур Хим – 2006 – Т 47 – С 340-353.
8. Гушин А Л , Соколов М Н , Наумов Д Ю , Федин В П Механохимический синтез и кристаллическая структура треугольных кластерных ацетилацетонатных комплексов с остовом Mo_3Q_7 (Q = S, Se) // Изв РАН Сер Хим – 2006 – С 1895-1898
- 9 Sokolov M N , Gushchin A L , Kovalenko K A , Peresyapkina E V , Virovets A V , Sanchez J , Fedin V.P Triangular oxalate clusters $[W_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(C_2O_4)_3]^{2-}$ as building blocks for coordination polymers and nanosized complexes // Inorg Chem – 2007 – V. 46 – P 2115-2123

Изд лиц ИД № 04060 от 20 02 2001

Подписано к печати и в свет 4 04 2007

Формат 60×84/16 Бумага № 1 Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная Печ л 1,1 Уч -изд л 1,0 Тираж 120 Заказ № 28

Институт неорганической химии им А В Николаева СО РАН

Просп Акад Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090