На правах рукописи

Чистяков Михаил Алексеевич

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 18-КРАУН-6

02.00 01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003449404

Москва – 2008

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Севастьянов Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Блатов Владислав Анатольевич,

доктор химических наук
Ежов Юрий Степанович,

Ведущая организация: Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится *29 октября* *2008 года* в *13.00* *часов* на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 в 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 по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан *29 сентября* *2008 года*

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01 Генералова
кандидат химических наук Надежда Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы наблюдается заметный интерес к оксидам металлов и бинарным соединениям: ZrO_2, TiO_2, ZnO, MgO, PbO, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $BaPbO_3$, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$, $SrBi_2Ta_2O_9$ и прочие, прекурсорами (предшественниками) которых могут быть летучие координационные соединения с молекулярным строением.

Поддержание заданных давлений паров прекурсоров и, как следствие, концентраций металлов в зоне осаждения, чаще всего приводит к технологическим усложнениям в процессе нанесения покрытия. Одним из решений данной проблемы, позволяющим упростить аппаратурное оформление процесса осаждения, является использование в качестве прекурсоров оксидов металлов координационных соединений с заданными (равными) летучестями.

Для направленного выбора и молекулярного дизайна летучих прекурсоров необходим единый подход, связывающий состав и строение комплексов с термохимическими характеристиками.

Так как достаточно сложен дизайн летучих прекурсоров оксидов щелочноземельных металлов и, в особенности, бария, вследствие его физико-химической природы, выбор координационных соединений должен быть ориентирован, прежде всего, на летучие соединения бария.

В связи с научным и практическим интересом к тонким слоям перовскитоподобных оксидов, повышенными требованиями к чистоте и стехиометрическому составу, преимуществами химического осаждения из газовой фазы, актуальны направленный синтез, определение строения и термохимических характеристик, а также выявление корреляций, связывающих состав, строение и свойства, летучих координационных соединений щелочноземельных металлов, металлов IV группы и других металлов, имеющих стабильную или способную к стабилизации степень окисления +II.

Цель работы – синтез, идентификация, определение строения и исследование процессов парообразования, плавления и разложения *бис*-гексафторацетилацетонатов (ГФА) щелочноземельных и переходных металлов с

18-краун-6 (18К6), а также апробация синтезированных комплексов с близкой летучестью в качестве прекурсоров оксидов соответствующих металлов для осаждения методом CVD (chemical vapor deposition) слоев смешенных оксидов с требуемым соотношением металлов.

Научная новизна. Выявлены потенциально летучие молекулярные координационные соединения бария. Впервые получены новые краун-содержащие *бис*-β-дикетонаты металлов. Определено строение молекул в твердой фазе. Экспериментально получены необходимые термохимические и кинетические характеристики синтезированных соединений: температуры и энтальпии плавления и разложения, температуры препаративной сублимации; для некоторых из них определены энтальпии сублимации. Экспериментально подтверждена предполагаемая близость летучестей координационно-насыщенных соединений *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$]. Установлены структурно-термохимические корреляции между строением и экспериментально определенными термохимическими параметрами синтезированных комплексов.

Практическая значимость работы. Синтезированные координационные соединения *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], рекомендованы для использования в качестве эффективных прекурсоров для получения тонких слоев перовскитоподобных оксидов методом CVD. Для синтезированных соединений экспериментально определены такие характеристики, как энтальпии сублимации, плавления, температуры плавления и разложения, препаративной сублимации, необходимые при планировании и реализации процесса осаждения. Установленные корреляции между строением и термохимическими параметрами комплексов рекомендованы для сравнения потенциальной летучести и осуществления направленного выбора координационных соединений–прекурсоров.

Основные результаты, выносимые на защиту.

Синтез и идентификация координационных соединений *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], где M – Sr, Pb, *транс*-[M(H_2O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6), где M – Cd, Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, и [Pb_2(18K6)(ГФА)$_4$]. Экспериментальное определение

строения синтезированных комплексов. Расчет степени экранирования центральных атомов, числа и типов межмолекулярных контактов (ММК) и энтальпий испарения комплексов по экспериментальным рентгеноструктурным данным.

Результаты экспериментального исследования процессов плавления, разложения и парообразования (методом Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы) синтезированных комплексов, Препаративная сублимация комплексов.

Осаждение методом LP HT CVD (low pressure high temperature chemical vapor deposition) титан–барий и свинец–барий содержащих оксидных слоев из молекулярных прекурсоров *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] (M – Ba и Pb) и [Ti(МДЭА)(OC(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_2$O)$_2$]$_2$, где MDEA – метилдиэтоксоамин.

Квантово-химическое моделирование геометрии летучего комплекса *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$] и его аналогов по строению с катионами металлов Ca, Sr, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Eu, Yb, определение степени экранирования катионов металлов и расчет числа и типов межмолекулярных взаимодействий в полученных моделях.

Направленный отбор из Кембриджского банка структурных данных (КБСД) одноядерных молекулярных координационных соединений бария по заданным числу и типам межмолекулярных взаимодействий с использованием метода «полиэдров Вороного–Дирихле». Расчет числа и типов межмолекулярных взаимодействий в данных комплексах. Расчет энтальпий испарения комплексов и определение потенциально наиболее летучих.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнена вся синтетическая работа, включая осаждение оксидных покрытий из синтезированных комплексов, часть экспериментального физико-химического исследования синтезированных соединений, моделирование геометрии молекул и структурно-термохимический анализ моделей и экспериментальных структур, а также анализ всех экспериментальных и расчетных данных, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, и выводы.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на ежегодных научно-практических конференциях молодых ученых Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Международной конференции «IV Разуваевские чтения «From molecular towards materials»», сентябрь 2005 г., Н.Новгород, 37 Международной конференции по координационной химии (ICCC), август 2006 г., Кейптаун, ЮАР, Международной конференции «INDABA 5 – Models, Mysteries and Magic of Molecules», август 2006 г., Берг-ен-даль, ЮАР, Международной школе-конференции «SPACE'2006: «Космический вызов XXI века»», сентябрь 2006 г., Севастополь, Украина, Второй Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2007), март 2007 г., Новосибирск, 38 Международной конференции по координационной химии (ICCC), июль 2008 г., Иерусалим, Израиль, Международной конференции по Металлоорганической и Координационной химии, сентябрь 2008 г., Н.Новгород.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в трех статьях в отечественных журналах на русском и английском языках, статье в книге и в тезисах докладов семи научных конференций. Работа выполнена в рамках: научной программы Министерства образования России «Университеты России», направление «Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе», проект УР.06.01.159 «Синтез, исследование строения и парообразования ЩЗЭ-, РЗЭ-, титан- и цирконийсодержащих прекурсоров, расчет термодинамических свойств и моделирование процессов золь–гель и CVD-техники, получение высокотемпературных покрытий»; программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», тема: «Направленный синтез и исследование свойств летучих координационно-насыщенных комплексов металлов II–IV групп – перспективных прекурсоров для тонкопленочных функциональных покрытий и материалов на их основе (оксидов, нитридов, боридов металлов)» и темы «Молекулярные координационные соединения вида [M(CROWN)(β-dik)$_2$] (где M – элемент II–VIII

групп, β-dik – β-дикетонато-группа) и создание функциональных материалов на их основе», а также поддержки молодых ученых «Летучие координационно-насыщенные β-дикетонаты металлов (M^{2+}) с краун-эфирами».

Объем и структура работы. Текст диссертации состоит из следующих частей: введения, обзора литературы (I), расчетной части (II), экспериментальной части (III), обсуждения результатов (IV), выводов, списка литературы и приложений. Работа представлена на 194 страницах, включает 56 рисунков, 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Обзор литературы.

В обзоре литературы представлена краткая характеристика перовскитоподобных оксидов и методов осаждения тонких слоев. Сформулированы требования к летучим координационным соединениям металлов, использующимся в качестве прекурсоров для осаждения оксидных слоев методом CVD. Рассмотрены классы координационно-насыщенных соединений, преимущественно используемых в качестве прекурсоров для осаждения тонких слоев перовскитоподобных оксидов металлов II и IV групп. Описаны методы экспериментального определения давления пара координационных соединений, а также полуэмпирические структурно-термохимические подходы к описанию пространственного экранирования ц.а. (центрального атома), связывающие состав и строение координационно-насыщенных соединений с термохимическими характеристиками.

II. Расчетная часть.

Моделирование геометрии молекул координационных соединений проведено методом молекулярной механики в силовом поле MM+, реализованном в программном комплексе HyperChem Pro 7.0.

Расчет степени экранирования катионов металлов, числа и типов ММК для теоретической оценки летучести комплексов проведен методами «расширяющейся координационной сферы», «случайных столкновений идентичных молекул» и «полиэдров Вороного-Дирихле», реализованных в

программах «СФЕРА», «КОНТАКТ» и комплексе программ Topos 4.0 соответственно.

III. Экспериментальная часть.

Синтез комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], *транс*-[M(H$_2$O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6) и [Pb$_2$(18K6)(ТФА)$_4$] проведен по сходной методике:

$$M(NO_3)_{2(р\text{-}р)} + 18K6_{(р\text{-}р)} \xrightarrow{EtOH/H_2O,\sim 50-60^0C} M(18K6)(NO_3)_{2(р\ р)} \quad (1)$$

$$HГФА_{(р\text{-}р)} + NH_{3(г)} \xrightarrow{н\text{-}гексан} NH_4ГФА_{(тв)} \quad (2)$$

$$M(18K6)(NO_3)_{2(р\text{-}р)} + 2NH_4ГФА_{(р\text{-}р)} \xrightarrow{EtOH/H_2O\ \sim 50-60^0C} [M(18K6)(ГФА)_2]_{(тв)} + 2NH_4NO_{3(р\text{-}р)} \quad (3)$$

Синтезированные комплексы хорошо растворяются в основных, преимущественно полярных органических растворителях. Выращены монокристаллы комплексов для рентгеноструктурного исследования строения.

Элементный анализ (CHNS) проведен на элементном анализаторе EA1100 CHNS-0 фирмы «Carlo Erba Instruments».

Содержание металлов в комплексах определено методом объемного трилонометрического титрования, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой (ICP-AES) на атомно-эмиссионном спектрометре IRIS Advantage фирмы «Thermo Jarrell Ash», методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеноспектральном флуоресцентном анализаторе VRA-33 фирмы Carl Zeiss Yena[1], методом лазерной масс-спектрометрии на приборе ЭМАЛ-2[2].

Порошкограммы записаны в камере типа Гинье G670 фирмы «Huber» (детектор Imaging Plate, германиевый монохроматор , Cu$K_{\alpha 1}$ - излучение)[3].

Порошкограммы соединений индицированы методом "проб и ошибок" по программе TREOR, а также по рентгеноструктурным данным. Полученные значения параметров уточнены по всему массиву отражений.

Колебательные спектры реагентов, промежуточных и конечных продуктов записаны на ИК-фурье-спектрометре Nexus E.S.P. фирмы «Nicolet» в диапазоне 200-4000 см$^{-1}$ в стеклах KRS-5 с использованием суспензий твердых соединений в

---

[1] д т н Куприянова Т А , лаб хим анализа, ИОНХ РАН
[2] к х н Стеблевский А В , лаб спектр исслед и анализа, ИОНХ РАН
[3] к х н Великодный Ю А , лаб неорг. кристаллохимии, хим фак МГУ

вазелиновом масле. Запись колебательных спектров в температурном диапазоне 25–190°С для ряда комплексов проведена на ИК-фурье-спектрометре JASCO 680 Plus с алмазной температурной приставкой Attenuated Total Reflectance (Specac Golden Gate ATR) в спектральном диапазоне 550–4000 см$^{-1}$ с разрешением 2 см$^{-1}$[4].

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальные наборы интенсивностей измерены на автоматическом дифрактометре «Smart APEX» при температуре 100 и 293 К на MoK_α-излучении. Все структуры решены прямым методом и уточнены МНК по $F^2(hkl)$ в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода во всех комплексах помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели наездника. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXTL v. 6.10[5].

Термический анализ проведен на термоанализаторе ТА-3000 фирмы «Меттлер» на модулях DSC-20 и TG-50 с постоянной скоростью нагревания 5 К/мин в атмосфере Ar[6].

Исследование парообразования комплексов проведено на масс-спектрометре для термодинамических исследований МС1301 с углом отклонения ионного пучка 90^0 из никелевой сдвоенной камеры Кнудсена в интервале температур 351–433 К. Температура измерена при помощи Pt–Pt/Rh-термопары. Стабильность температуры в камере ±1 К[7].

Микроструктуры неорганических покрытий исследованы методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии на приборах Solver Pro «NT-MDT» и JSM5910LV «JEOL».

IV. Результаты и их обсуждение.

Моделирование геометрии молекул комплекса транс-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$], определение степени экранирования катиона бария, числа и типов ММК.

Проведено моделирование геометрии молекул координационно-насыщенного соединения бария с 18К6 и гексафторацетилацетонато-группами, так

---

[4] Universitat Rovira I Virgili, Тарагона, Испания
[5] к х н Фукин Г К , ИМХ РАН, к ф -н Полянская Т М , ИНХ СО РАН
[6] д х н Доброхотова Ж В , лаб магн матер , ИОНХ РАН
[7] к х н Малкерова И П , лаб спектр исслед и анализа, ИОНХ РАН

как последние обладают наибольшим среди β-дикетонатов значением отношения максимального значения степени экранирования катиона бария к величине аддитивного вклада лиганда в энтальпию испарения $P_{max}^{ГФА} / \Delta H^{ГФА} =$ 0.67. Установлено, что введение во фрагмент $Ba(ГФА)_2$ молекулы 18-краун-6 увеличивает экранирование бария с 24.4% до 64.9% и препятствует олигомеризации *бис*-гексафторацетилацетоната бария. (рис. 1, 2). Действительно, согласно проведенным расчетам, в межмолекулярном взаимодействии (ММВ) в данном комплексе участвуют только атомы четырех фрагментов $–CF_3$ ГФА-групп и 12 $>CH_2$ фрагментов 18К6. На основе этих данных методом аддитивных вкладов рассчитана предполагаемая энтальпия испарения комплекса, которая составила 73.4 кДж/моль.

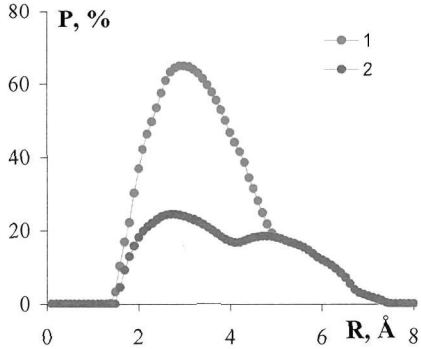

Рис. 1. Кривые экранирования катиона бария атомами двух ГФА-лигандов (2) и всеми атомами лигандов в комплексе *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$](1).

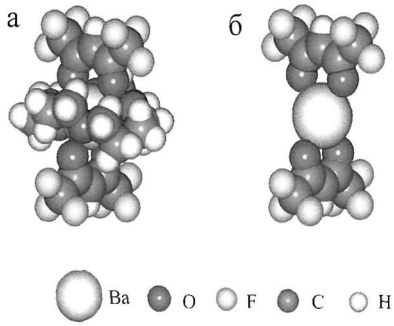

Рис. 2. Строение *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$] (а) и стехиометрической единицы [Ba(ГФА)$_2$] (б)

Показано, что на экранирование катиона бария влияет также и взаимное расположение гексафторацетилацетонатных лигандов относительно краун-эфира. Максимальное экранирование катиона бария достигается в случае, когда гексафторацетилацетонатные лиганды располагаются по разные стороны макроцикла 18К6 (*транс*-положение).

Экспериментально установлено, что *цис*-изомер обладает меньшей термической устойчивостью по сравнению с *транс*-изомером и разлагается в процессе препаративной сублимации.

На основании этого, в качестве базового для поиска структурных и термохимических аналогов выбрано одноядерное координационно-насыщенное соединение *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$].

Моделирование геометрии молекул – аналогов по строению комплекса транс-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$] с металлами Ca, Sr, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Eu, Yb, определение степени экранирования катионов металлов, числа и типов ММК

Квантово-химическое моделирование координационных соединений *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] с металлами, обладающими стабильной или способной к стабилизации степенью окисления II проведено с фиксацией расстояний M–O, величина которых рассчитана по данным статистического анализа расстояний M–O$_{кр}$ и M–O$_{\beta\text{-дик}}$ в выбранных из КБСД структурах, содержащих краун-эфир и β-дикетонатный лиганд отдельно, определены диапазоны их изменений, характеризующие вероятные размеры кислородных полиэдров в комплексах *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$]. Полученые «коридоры» экранирования катионов металлов в соединениях *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], задающие границы возможных значений экранирования в реальных соединениях, составили от 67.6–71.6 % и 74.2–81.6 % для бария и свинца до 92.0–95.0 % для железа.

На примере модели комплекса *транс*-[Pb(18K6)(ГФА)$_2$] установлено, что в значение максимальной степени экранирования координационной сферы в комплексе (P_{max}) существенный вклад вносят атомы кислорода и углерода лигандов. Атомы же фтора и атомы водорода краун-эфира слабо влияют на экранирование центрального атома, но участвуют в экранировании кислородного и углеродного окружений. Для моделей с катионом бария и других металлов получены аналогичные результаты.

Установлено, что в межмолекулярных взаимодействиях проявляются однотипные контакты независимо от катиона металла. Число ММК также одинаково для всех молекул с разными катионами: в ММВ участвуют только группы –CF$_3$ гексафторацетилацетонатных лигандов и фрагменты >CH$_2$ 18K6. Катионы металлов и атомы кислорода в ММВ не участвуют.

Отсюда следует, что соединения данного состава и строения с разными центральными атомами должны обладать близкой летучестью.

По составу синтезированные краун-содержащие *бис*-гексафторацетилацетонаты металлов разделены на две группы: комплексы с общей формулой *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], где M– Ca, Sr, Ba и Pb, и комплексы с общей формулой *транс*-[M(H$_2$O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6), где M– Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu. Состав краун-содержащего трифторацетилацетонат свинца (II) соответствует формуле [Pb$_2$(18K6)(ГФА)$_4$]. Содержания металлов, углерода и водорода в синтезированных комплексах соответствуют стехиометрическому в пределах ошибки определения.

Фазовый состав Комплексы *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] имеют однородный фазовый состав и состоят из кристаллов моноклинной и тетрагональной (Ba) сингонии с параметрами элементарной ячейки *a/b/c* (Å), β (град), *V* (Å^3): Ca 17.989(11)/13.456(7)/13.367(6), 106 58(4), 3101.0(41); Sr 18.016(15) /13.509(9)/13.397(5), 106.76(3), 3121.9(40); Ba 14.456(4)/14.456(4)/15.519(5), 3242.9(21) и Pb 18.132(7)/13.518(4) /13.261(4), 105.611(20), 3130.5(22).

Кристаллы комплекса [Pb$_2$(18K6)(ТФА)$_4$] принадлежат к триклинной сингонии с параметрами ячейки *a/b/c* (Å), α/β/γ (град), *V* (Å^3): 8.9278(7) /9 1877(7)/14.0175(11), 107.816(2)/94.953(2)/106.010(2), 1033.73(14).

Кристаллы комплексов *транс*-[M(H$_2$O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6) принадлежат к моноклинной сингонии с параметрами ячейки *a/b/c* (Å), β (град), *V* (Å^3): Cu 18.2793(7)/8.1688(3)/21.7564(8), 109.4090(10), 3064.0(2); Mn 17.9718(16) /8.0159(7)/22.775(2), 110.228(2), 3078.6(5); Co 24.0836(19)/7.9874(6)/18.1176(15), 118.197(2), 3071.6(4).

Колебательные спектры По характеру расположения и относительной интенсивности полос ИК-спектры разделены на три группы: спектры комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], спектры комплексов *транс*-[M(H$_2$O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6) и спектр комплекса [Pb$_2$(18K6)(ТФА)$_4$].

На основании анализа колебательных спектров комплексов сделан вывод о координации β-дикетонатных групп катионами металлов. Установлено, что

молекула 18К6 координирована катионами металлов в комплексах *транс*-$[M(18K6)(NO_3)_2]$, *транс*-$[M(18K6)(ГФА)_2]$ и $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$, причем конформация макроцикла в первых двух комплексах отличается от третьего, что подтверждено рентгеноструктурными данными. В спектрах комплексов *транс*-$[M(H_2O)_2(ГФА)_2](18K6)$ смещение полосы валентно-деформационных колебаний макроцикла ν(CO) 1129 $см^{-1}$ в область меньших частот весьма незначительное (практически отсутствует). Полосы поглощения координированных молекул воды присутствуют только в спектрах комплексов d-металлов.

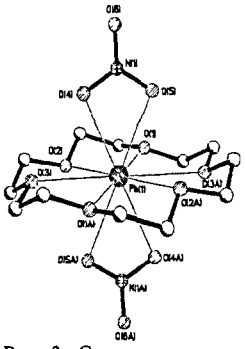

Рис 3 Структура *транс*-$[Pb(18K6)(NO_3)_2]$

Строение транс-$[Pb(18K6)(NO_3)_2]$ Катион Pb^{2+} находится в полости макроцикла и координирован шестью атомами кислорода 18К6 и четырьмя кислородами лигандов NO_3 (рис. 3, табл. 2). Расстояния $Pb–O_{(18K6)}$ лежат в широком интервале значений (2.683(3)–2.775(2) Å), кратчайшее расстояние Pb–O(1) (2.683(3)Å) сопоставимо с расстояниями до атомов кислорода NO_3^--лигандов (2.653(3), 2.694(3) Å). Лиганды NO_3^- расположены в *транс*-положениях относительно 18К6.

Строение транс-$[Pb(18K6)(ГФА)_2]$ и транс-$[Sr(18K6)(ГФА)_2]$ Указанные комплексы обладают близким строением. Катионы Pb^{2+} и Sr^{2+} расположены практически в центре краун-эфирного кольца, ГФА-группы расположены в *транс*-положениях по отношению к плоскости 18К6 и η^2 координируют катионы металла (рис.4, табл. 2). При температуре 293 К расстояния $Pb–O_{(18K6)}$ составляют 2.698(2)–2.769(3) Å (2.668(2)–2.772(2) Å, 100 K). Средние расстояния $Sr–O_{(ГФА)}$ и $Sr–O_{(18K6)}$

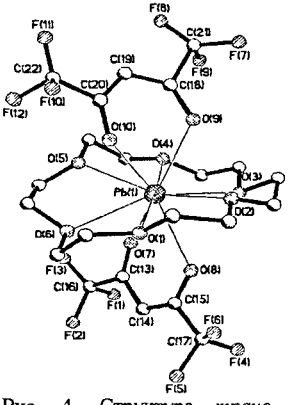

Рис 4 Структура *транс*-$[Pb(18K6)(ГФА)_2]$

составили 2.617 и 2.693 Å близки к аналогичным расстояниям в комплексах с Ca[8] и Pb. Расстояния Pb–$O_{(ГФА)}$ составляют 2.648(3)–2.748(3) Å (2.629(2)–2.700(2) Å, 100 K). Лиганды ГФА в молекулах комплексов взаимно перпендикулярны. Полость молекулы 18К6 в комплексах принимает форму, пригодную для включения в нее катионов Sr^{2+}, Ca^{2+} и Pb^{2+}, несмотря на наличие у катиона свинца неподеленной электронной пары.

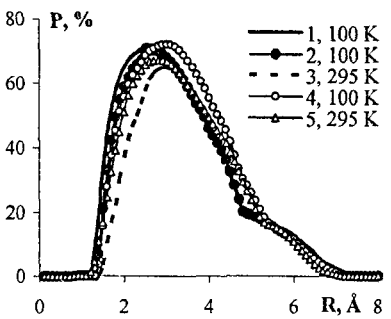

Рис 5. Кривые экранирования катионов Ca (1), Sr(2), Ba(3), Pb(4, 5), в экспериментальных структурах комплексов

Установлено, что катионы Ca, Sr, Ba и Pb в экспериментальных структурах синтезированных комплексов, как и в их моделях в достаточной степени экранированы атомами лигандов, однако ход кривых экранирования в экспериментальных структурах гораздо ближе, чем в моделях комплексов (рис. 5).

В целом, результаты определения пространственного экранирования, числа и типов ММК в экспериментальных структурах хорошо согласуются с полученными для моделей, причем повышение температуры от 100 до 293 K не приводит к изменению числа и типов ММК (табл. 1).

Таблица 1. Максимальная степень экранирования катиона металла, число и типы ММВ и расчетные энтальпии парообразования комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$]

Катион	P_{max}, %	$\Delta_{исп}H_{расч}$, кДж/моль	Число и типы ММВ		T, K
			C–(F_3)(C_β)	C–(H_2)(C)(O)	
Ca	71.9	76.2	4	12	100
Sr	70.2	76 2	4	12	100
Ba	64.9	76.2	4	12	293
Pb	72.0	76.2	4	12	100

Вследствие сильной разупорядоченности атомов 18К6 в экспериментальной структуре комплекса бария, связанной, вероятно, с «неплотным» расположением атомов кислорода первого окружения атома бария, а также ионным характером

[8] Полянская Т.М , Фурманова Н Г , Мартынова Т Н // Журн структур химии 1993 34 с 56

связи Ba–O, проведено моделирование геометрии углеводородной периферии молекулы 18К6.

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики, параметры съемки и уточнения синтезированных координационных соединений

Формула	$C_{12}H_{24}N_2O_{12}Pb$	$C_{22}H_{26}F_{12}O_{10}Pb$	$C_{22}H_{26}F_{12}O_{10}Pb$	$C_{32}H_{40}F_{12}O_{14}Pb_2$
M_r, г/моль	595.52	885.62	885.62	1291.02
T, К	100(2)	293(2)	100(2)	100(2)
Пр.гр.	*P2(1)/c*	*Cc*	*C2/c*	*P-1*
a, Å	8.170(1)	18.1175(8)	17.7088(7)	8.9278(7)
b, Å	15.480(2)	13.5140(6)	13.4096(6)	9.1877(7)
c, Å	7.4414(9)	13.2503(6)	12.9024(6)	14.0175(11)
α, град	90	90	90	107.816(2)
β, град	106.652(2)	105.569(1)	104.8960(1)	94.953(2)
γ, град	90	90	90	106.010(2)
V, A^3	901.68(19)	3125.2(2)	2960.9(2)	1033.73(14)
Z	2	4	4	1
$\rho_{выч.}$ г/см^3	2.193	1.882	1.987	2.074
μ, мм$^{-1}$	9.423	5.518	5.824	8.248
R_1 (по всем данным)	0.0364	0.0329	0.0328	0.0440
Формула	$C_{22}H_{26}F_{12}O_{10}Sr$	$C_{22}H_{30}F_{12}O_{12}Co$	$C_{22}H_{30}F_{12}O_{12}Cu$	$C_{22}H_{30}F_{12}O_{12}Mn$
M_r, г/моль	766.05	773.39	778.00	769.40
T, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Пр.гр.	*C2/c*	*C2/c*	*C2/c*	*C2/c*
a, Å	17.6733(7)	24.0836(19)	18.2793(7)	17.9718(16)
b, Å	13.4360(5)	7.9874(6)	8.1688(3)	8.0159(7)
c, Å	13.0029(5)	18.1176(15)	21.7564(8)	22.775(2)
α, град	90	90	90	90
β, град	106.0249(13)	118.197(2)	109.4090(10)	110.228(2)
γ, град	90	90	90	90
V, A^3	2967.7(2)	3071.6(4)	3064.0(2)	3078.6(5)
Z	4	4	4	4
$\rho_{выч.}$ г/см^3	1.715	1.672	1.687	1.660
μ, мм$^{-1}$	1.943	0.689	0 843	0.559
R_1 (по всем данным)	0.0523	0.1274	0.0422	0.0628

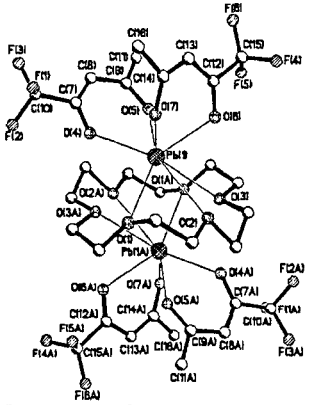

Рис 6 Структура $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$

Строение $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$. Молекула имеет центр инверсии и в соединении на один полиэфирный лиганд 18К6 приходится два фрагмента $Pb(ТФА)_2$ (рис. 6, табл. 2). Координационный полиэдр катионов Pb^{2+} составляют три атома кислорода 18-краун-6 и четыре атома кислорода лигандов ТФА. Расстояния Pb–O(1–3) значительно выше, чем в комплексе *транс*-$[Pb(18K6)(ГФА)_2]$ и составляют 2.919(4)–3.002(4)Å. Расстояния Pb–O(1A–3A) составляют 3.075(4)–4.225(4) Å и, по-видимому, эти атомы кислорода не принимают значительного участия в координации Pb^{2+}. Расстояние Pb...Pb в комплексе $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$ составляет 4.086(2) Å. Расстояния $Pb–O_{(ТФА)}$ составляют 2.423(3)–2.489(3) Å и существенно меньше аналогичных расстояний в *транс*-$[Pb(18K6)(ГФА)_2]$ (2.648(3)–2.748(3) Å), что связано со стремлением катионов Pb^{2+} к максимальному заполнению координационной сферы.

Не смотря на отличие строения и состава комплексов $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$ и ход кривых экранирования катионов свинца атомами лигандов в них не значительно отличается. При сравнимом с комплексом *транс*-$[Pb(18K6)(ГФА)_2]$ числе ММК (4 группы $–CH_3$ и $–CF_3$ и 4 фрагмента $>CH_2$), но несколько большей их энергетикой ($\Delta_{исп}H_{расч}$=114.0(4.8) кДж/моль) комплекс $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$ сублимирует инконгруэнтно, что вероятно, связано с очевидно более слабой координацией молекулы 18К6 в нем.

Строение транс-$[M(H_2O)_2(ГФА)_2](18K6)$ Координационные полиэдры катионов металлов составляют атомы кислорода двух экваториальных ГФА-групп и двух аксиальных молекул воды (рис.7, табл. 2). Расстояния $Co–O_{(ГФА)}$, $Mn–O_{(ГФА)}$, $Cu–O_{(ГФА)}$ равны 2.074–2.078, 2.160–2.164, 1.976–1.991 Å, расстояния $Co–O_{(H2O)}$, $Mn–O_{(H2O)}$, $Cu–O_{(H2O)}$ равны 2.095–2.104, 2.139–2.164, 2.202–2.235 Å. Молекулы

18К6 связаны посредством структурообразующих водородных связей с аксиальными молекулами воды, что проявляется в колебательных спектрах.

В кристаллах описанных комплексов имеются межмолекулярные контакты F...F, что согласуется с результатами определения ММК в моделях и экспериментальных структурах. Значения экспериментально определенных расстояний $M–O_{(18K6)}$ близки к использованным в моделях, однако расстояния $M–O_{(ГФА)}$ отличаются, что, скорее всего, связано с не учетом при моделировании взаимного отталкивания лигандов.

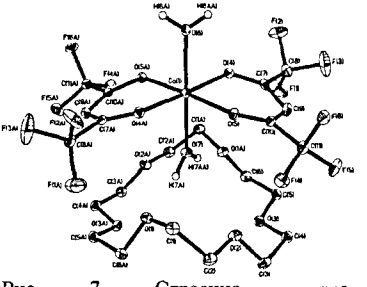

Рис 7 Строение *транс*-$[M(H_2O)_2(ГФА)_2](18K6)$

<u>*Препаративная сублимация*</u> комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$ и *транс*-$[M(H_2O)_2(ГФА)_2](18K6)$ проведена в одинаковых условиях. Температура образования налета сублимата в холодной зоне фиксировалась как температура препаративной сублимации. Сублимация комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] наблюдалась в близких температурных интервалах 91–93, 90–92, 94–96 и 93–95 °С для M – Ca, Sr, Ba и Pb соответственно После совместной сублимации проб комплексов Ca, Sr, Ba и Pb содержания металлов в сублимате оказались практически одинаковыми (в пределах ошибки определения), несмотря на различие в содержаниях металлов (комплексов) в смеси до сублимации. Это служит достаточно надежным доказательством предсказанной близости летучестей комплексов.

Комплексы *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] сублимируют без разложения в интервале 95–140 °С, что доказано идентичностью ИК-спектров и порошкограмм комплексов до и после сублимации.

Комплексы *транс*-$[M(H_2O)_2(ГФА)_2](18K6)$ не сублимируют в данных условиях вследствие наличия координированных молекул воды, образующих межмолекулярные водородные связи. Комплекс $[Pb_2(18K6)(ТФА)_4]$ сублимирует с частичным разложением и в достаточно узком температурном интервале 77–87°С, что, видимо, связано с малой прочностью связей $Pb–O_{18K6}$.

Исследование процессов плавления и разложения

Комплексы *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] плавятся без разложения. Для комплексов кальция и бария отмечаются эндотермические эффекты Δt_1 (табл. 3) в температурных интервалах 133–148 и 183–197°C соответственно. Эти энергетические изменения не сопровождаются изменением массы, их интенсивность на ДСК-кривой значительно снижается при однократной сублимации комплексов. Отметим, что при нагревании комплексов бария и свинца от 25 до 170 и 160 °C соответственно характер их ИК-спектров не претерпевает существенных изменений. Не происходит разрушения одних внутримолекулярных связей и образование других, т.е. не происходит разложения комплексов. Комплексы не разлагаются при нагревании до начала процесса плавления. Поэтому, скорее всего, описанные выше эффекты связаны с плавлением слаболетучей примеси.

Таблица 3 Характеристики термического разложения комплексов

Характеристика/ M	Ca	Sr	Ba	Pb	Pb_2
Δt_1,° C	133-148	–	184-197	–	–
$\Delta t_{пл}$, °C	173-186	243-251	256-268	176-190	–
$t_{пл}$, °C	173(1)	243(1)	256(1)	176(1)	153(1)
$\Delta_m H$, кДж/моль	39.3(2.0)	41.9(2.0)	71.0(3.6)	49.1(2.5)	63.5(3.2)
$t_{разл}$, °C	244	243	261	200	–

Температуры плавления комплексов соответствуют левым границам интервалов динамического плавления, т.е. тем температурам, при которых происходит образование первых капель жидкой фазы. Термическая устойчивость комплексов Ca и Sr практически одинакова, тогда как комплекс Ba термически более устойчив.

Соединение [Pb_2(18K6)(ТФА)$_4$] плавится с разложением. Есть основания полагать, что потеря массы в интервале 136–220°C, составляющая 18.7(2.0)%, соответствует отрыву молекулы 18K6.

В процессе нагревания проб комплексов *транс*-[M(H_2O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6) в стеклянном капилляре образование жидкой фазы наблюдалось в близких интервалах: 106–137, 127–137, 126–150, 104–129, 106–146, 109–125 и 108–140 °C для комплексов с Co, Ni, Mn, Cd, Zn, Cu и Fe соответственно. Разложение проб

комплексов наблюдалось при температурах: 138–184, >217, >190, 133–190, >202, 158–203 и 147–201 °С для комплексов Co, Ni, Mn, Cd, Zn, Cu и Fe соответственно.

Исследование процесса парообразования комплексов транс-[M(18-краун-6)(ГФА)$_2$] методом Кнудсена

Парообразование проведено из сдвоенной никелевой камеры Кнудсена. Масс-спектры комплексов *транс*-[M(18-crown-6)(ГФА)$_2$] имеют одинаковый набор осколков, но с разной относительной интенсивностью. Фрагментом с преобладающей интенсивностью ионного тока является [M(18K6)(ГФА)]$^+$. *Исследованы* температурные зависимости ионного тока [M(18K6)(ГФА)]$^+$ в интервале 351–433°К, и по уравнению Клапейрона–Клаузиуса определена, величина энтальпий сублимации *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] (рис. 8).

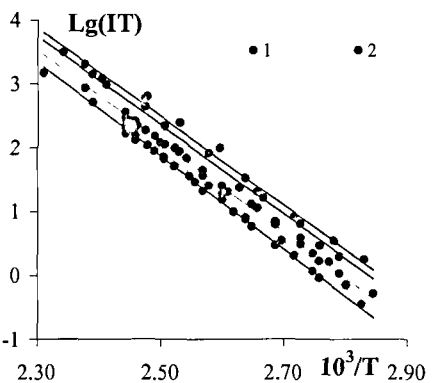

Рис. 8. Зависимость lg(IT)-l/T для *транс*-[Pb(18K6)(ГФА)$_2$](1) и *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$](2).

Установлено, что комплексы бария и свинца сублимируются без разложения, брутто-составы газовой и конденсированной фаз равны между собой. В пределах ошибки эксперимента равны энтальпии сублимации комплексов (135,2(8,8) и 136,5(2,4) кДж/моль для Ba и Pb соответственно), что подтверждает наши предположения, основанные на оценке числа и типов межмолекулярных контактов. Температурные зависимости давления насыщенного пара имеют вид: $\lg p = -\frac{7073,7(460,4)}{T} + 12,4(1\ 0)$ и $\lg p = -\frac{7139,6(120,3)}{T} + 12,6(1\ 0)$ для Ba и Pb соответственно.

Осаждение тонких неорганических барий-титан содержащих слоев методом CVD с использованием синтезированных комплексов с близкой летучестью.

Осаждение тонких пленок из координационных соединений *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$] и [Ti(МДЭА)(OC(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_2$O)$_2$]$_2$ (МДЭА –

метилдиэтоксоамин, $OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O$ – 2,3-диметил-2,3-бутандиолат) осуществлено в вакуумированном горизонтальном кварцевом реакторе на кварцевой подложке. Получены зеркальные тонкие пленки на кварцевых подложках при температуре подложки 610°С, испарителя 120°С и остаточном давлении $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

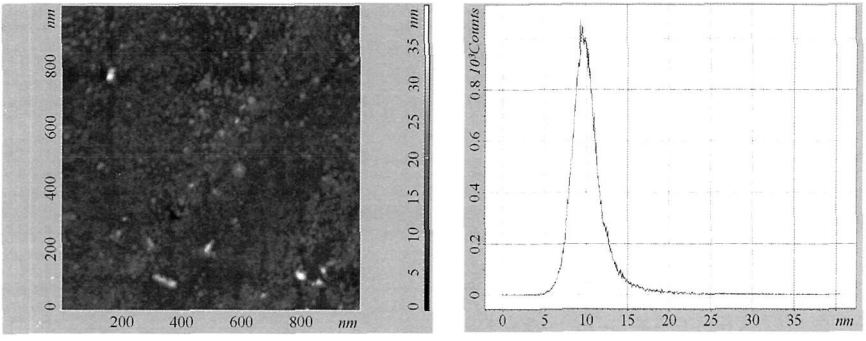

Рис. 9. АСМ–топография поверхности покрытия и статистическое распределение зерен по размерам.

После отжига при 700°С (2 ч.) толщина поликристаллического покрытия составила ~ 3 мкм. Стехиометрическое соотношение бария и титана в пленках удовлетворяло стехиометрии $BaO \cdot 2TiO_2$. Получены топографические изображения поверхности пленок. Проведен статистический анализ высот на топографическом изображении и оценен средний размер зерен, который составил ~10нм; размер зерен колеблется в диапазоне ~4–19 нм (рис. 9). С использованием в качестве прекурсоров оксидов металлов комплексов *транс*-$[M(18K6)(ГФА)_2]$, где М – Ba и Pb, методом CVD получены свинец-барий содержащие оксидные/фторидные покрытия.

Структурно-термохимический анализ кембриджского банка структурных данных и определение наиболее летучих комплексов бария.

Среди 132 соединений, содержащих полностью экранированный атом бария и невалентные контакты с участием атомов лигандов, выделены два класса комплексов (21 соединение) с максимальными значениями $\Delta P_{max} / \Delta H$: *бис-*

циклопентадиенилы бария, их производные и *бис*-β-дикетонаты и ацетаты бария, содержащие полиэфир.

Результаты определения числа и типов, наиболее вероятных ММК методами «столкновений идентичных молекул» и «полиэдров Вороного–Дирихле» удовлетворительно коррелируют друг с другом. В ряду *бис*-циклопентадиенилов бария и их производных в ММК участвуют такие фрагменты лигандов, как $–CH_3$, $>CH–$, $>CH_2$, $\rangle\rangle C–$, $–CH=$, $=CH_2$, в ряду бис-β-дикетонатов бария, содержащих полиэфир – фрагменты $–CF_3$, $>CH_2$, $–CH_3$, $\rangle\rangle C–$, $>CF_2$, расчетные значения энтальпий испарения находятся в интервалах 127.28–85.58 и 98.75–47.86 кДж/моль соответственно («КОНТАКТ»); согласно TOPOS, – в интервалах 165.46–92.19 и 135.66–73.39 кДж/моль. Результаты расчета числа и типов ММК двумя методами хорошо согласуются для молекул комплексов, имеющих «сферический» или близкий к нему характер геометрии, в которых отсутствует взаимное экранирование атомов лигандов. Гомолигандные должны проявлять меньшую, чем полиэфир-содержащие *бис*-β-дикетонаты летучесть, однако летучесть полиэфир-содержащих *бис*-циклопентадиенилов бария должна быть сравнима с летучестью последних.

В частности, например, комплекс *бис*-(1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-тетрадекафторнонан-4,6-дионато-O,O')-(2,5,8,11,14-пентаоксопентадекан-O,O')-барий с наименьшей величиной расчетной энтальпии испарения (47.86–65.71 кДж/моль) обладает наибольшей летучестью· по литературным данным соединение испаряется выше температуры плавления при атмосферном давлении и температуре ~120°C.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы модельные и практически важные соединения вида *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$], исследовано их строение и некоторые термохимические характеристики, прежде всего связанные со способностью препаративно возгоняться. Полученные результаты позволили создать прекурсоры бария, стронция, кальция и свинца с равными температурами препаративной

сублимации, проанализировать массив данных КБСД, получить функциональные неорганические покрытия с равными содержаниями металлов.

2. В качестве базового соединения для синтеза аналогов по строению выбран комплекс *транс*-[Ba(18K6)(ГФА)$_2$]. На основании данных структурно-термохимического анализа рассчитанных моделей и экспериментальных структур комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] с катионами Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Eu, Yb сделан экспериментально подтвержденный вывод о потенциальной близости (равенства) их летучестей независимо от типа катиона металла.

3. Проведен синтез и идентификация комплексов *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] с катионами Ca, Sr, Ba и Pb, *транс*-[M(H_2O)$_2$(ГФА)$_2$](18K6) с катионами Mn, Co, Zn, Cd, Cu, Fe, Ni и комплекса [Pb_2(18K6)(ТФА)$_4$]. Выращены монокристаллы и определено строение комплексов свинца, стронция, меди, кобальта и марганца. Для синтезированных комплексов определены температурные интервалы плавления и разложения, препаративной возгонки, энтальпии сублимации.

4. На основании структурно-термохимического анализа информации Кембриджского банка структурных данных установлены два класса потенциально летучих и, вероятно, наиболее перспективных в качестве CVD-прекурсоров координационных соединений бария: алкил- и алкоксозамещенные *бис*-циклопентадиенилы бария, в том числе содержащие полиэфир или полиамин и полиэфир-содержащие *бис*-β-дикетонаты бария.

5. Проведено осаждение поликристаллического оксидного слоя с заданным соотношением бария и титана (1:2).

6. Комплексы *транс*-[M(18K6)(ГФА)$_2$] с близкими летучестями апробированы в качестве стартовых реагентов для получения сублимата с равными концентрациями соответствующих металлов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Чистяков М.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Координационные соединения с общей формулой *транс*-[M(18-краун-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$] как структурно-термохимические аналоги. Комплексы *транс*-[Pb(18-краун-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$] и *транс*-[Ba(18-краун-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$]. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 10. С. 723–731.

2. Севастьянов В.Г., Чистяков М.А., Симоненко Е.П., Фукин Г.К., Кузнецов Н.Т. Синтез, строение и термохимические свойства координационных соединений свинца (II) с 18-краун-6 с 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионатным и 1,1,1-трифторпентан-2,4-дионатным анионами. // Коорд химия. 2008. Т. 34. №3. С. 163–172.

3. Галактионов Ю.П., Чистяков М.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Крейнгольд С.У., Цивадзе А.Ю. Ступенчатые константы устойчивости комплексов элементов III Б группы и лантаноидов с ацетилацетоном в водном растворе и произведения растворимости их триацетилацетонатов // Журн. Физ. Химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1596–1604

4. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Чистяков М.А., Орлова Л.А.. Дизайн и синтез прекурсоров для получения высокотемпературных стеклокристаллических материалов для защитных покрытий методом CVD. Космический вызов XXI века. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. Т. 3. М.: Торус-Пресс, 2007. С. 217–229.

5. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Чистяков М.А., Орлова Л.А. Дизайн и синтез прекурсоров для получения высокотемпературных стеклокристаллических материалов для защитных покрытий методом CVD. // Международная конференция SPACE'2006: «Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники». Украина. Севастополь, 23 - 30 сент. 2006 г. (The Proceedings of SPACE'2006, Structural&Ceramic Materials, С. 4.

6. Sevastyanov V.G., Chistyakov M.A., Petrov B.I., Simonenko F.P., Kuznetsov N.T. *Trans*-[Pb(18-crown-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$] Complex as a Structural-Thermochemical analogue

of *trans*-[Ba(18-crown-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$] Complex. // Abst. Intern. Conf. "From Molecules towards Materials", 3-11 September 2005. Nizhniy Novgorod, Russia, 2005. P. O18.

7. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Чистяков М.А., Кузнецов Н.Т. Синтез координационных соединений бария, стронция и свинца для получения наноразмерных оксидных покрытий с заданным стехиометрическим соотношением металлов // Тез. докл. Второй Всеросс. конф. по наноматериалам (НАНО 2007), 13-16 марта 2007, Новосибирск, 2007. С. 223.

8. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Chistyakov M.A., Kuznetsov N.T., Khamylov V.K., Petrov B.I., Pochekutova T.S. Detailed Structural Characterization of Some Crown-containing Lead and Barium β-Diketonates in Relation to Their Thermochemistry. //"INDABA 5 – Models, Mysteries and Magic of Molecules", 20-25 Aug. 2006, Berg-en-Dal, Kruger National Park, South Africa, 2006. P. 122.

9. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Chistyakov M.A., Kuznetsov N.T. Complexes *trans*-[M(18-crown-6)($C_5HO_2F_6$)$_2$] as Structural and Thermochemical Analogues. // Abstr. 37th Intern. Conf. on Coordination Chemistry (ICCC), 13 - 18th August 2006, Cape Town, South Africa, 2006. P. 409 (ISBN 1-920-01705-4)

10. Sevastyanov V.G., Chistyakov M.A., Simonenko E.P., Fukin G.K. and Kuznetsov N.T. Synthesis, Structure and Thermochemical Properties of Cu(II), Mn(II), Co(II), Fe(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes with 18-Crown-6 and 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-Pentanedionate Ligands. // Abstr. 38th Intern. Conf. on Coordination Chemistry (ICCC), 20 - 25th July 2008, Ierusalem, Israel, 2008. P. 337.

11. Chistyakov M.A., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Alkaline-Earth and Lead Bis-Hexafluoroacetilacetonates with 18-Crown-6. // Abst. Intern. Conf. on Organomet. And Coord. Chem., 2-8 September 2008. Nizhniy Novgorod, Russia, 2008. P. O7.

Подписано в печать 25 09 2008 г

Печать трафаретная

Заказ № 833
Тираж 120 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(499) 788-78-56
www autoreferat ru