

На правах рукописи



ГАЛИЕВ Руслан Ринатович

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ
СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ**

1.4.1 Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
(ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук **Артемкина Софья Борисовна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Кирик Сергей Дмитриевич**
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Сибирский федеральный
университет», г. Красноярск, профессор

кандидат химических наук **Тимошкин Алексей Юрьевич**
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет», профессор с возложением исполнения
обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «19» июня 2024 в 12:00 на заседании
диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institut/dissertatsionnyj-sovjet/>

Автореферат разослан «25» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Халькогалогенидами переходных металлов (далее ХГПМ) называют соединения типа ПМ-Q-Hal (ПМ = переходный металл, Q = S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I), в которых с атомом металла одновременно образуют связь атомы халькогена и галогена. ХГПМ представляют собой класс координационных соединений ряда переходных металлов и разных сочетаний халькоген-галоген. Свойство атомов халькогенов и галогенов координироваться различными способами и выступать в качестве мостиковых лигандов, приводит к значительному разнообразию способов образования полиядерных фрагментов в структурах и к образованию координационных массивов с размерностями от 0D до 3D. Богатая структурная химия ХГПМ позволяет ожидать разнообразие свойств таких соединений и, как следствие, вызывает интерес к их изучению. При этом ХГПМ характеризуются большой неоднородностью по количеству полученных соединений в зависимости от ПМ. В своей работе мы делали упор на малоизученные халькогалогениды ванадия. Свойство ванадия к образованию соединений в различных степенях окисления, в том числе смешанновалентных соединений, делает халькогалогениды ванадия интересными с точки зрения изучения свойств: условий синтеза, строения, электрофизических и магнитных свойств.

Степень разработанности темы исследования

К моменту начала работы над диссертацией, ХГПМ уже известны порядка сотни лет. За это время были получены халькогалогениды для широкого ряда переходных металлов (ПМ = W, Mo, Re, Nb, Ta, Ti, V, Ag, Pd, PЗМ и другие). Для некоторых металлов были получены десятки соединений, а их свойства и структуры были детально исследованы и описаны в соответствующих статьях, в том числе обзорных. В 2005-ом году была опубликована серия работ об $V_4S_9Br_4$, и с тех пор в литературе не было описано ни одного нового халькогалогенида ванадия. Нашу работу можно считать продолжением этих исследований по получению новых халькогалогенидов ванадия и исследованию их свойств. В то же время, химия Nb и Ta, соседей V по группе, существенно более разработана, и получены моно-, би-, трёх-, тетра- и шестиядерные соединения с размерностями координационного массива от 0D до 3D.

Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы является поиск новых халькогалогенидов ванадия, исследование их свойств, таких как строение, электрофизические и магнитные свойства.

Для достижения поставленной цели мы сформулировали следующие задачи:

1. Поиск условий образования селеноиодидов ванадия и их синтез.
2. Изучение кристаллических структур полученных соединений.
3. Исследование свойств полученных соединений

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы было получено 7 новых селеноиодидов ванадия с координационными фрагментами различной размерности. Среди них 3 соединения молекулярного строения состава $[V_4OSe_8I_6] \cdot X_n$ ($X = I_2$, 3,5-диметилпиразол, $n = 1$ или 2), два соединения цепочечного строения – $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ и $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ и два соединения «гибридного» строения, содержащие в своём составе как молекулярный комплекс, так и цепочку – $[VSe_4]_x[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ ($x = 4, 3, 2$). Все соединения были охарактеризованы с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа (PCA) и ряда других физико-химических методов. Для соединений $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ и $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ были изучены магнитные свойства. Для соединения $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ были исследованы электрофизические свойства. Стабильность соединений оценена из данных термогравиметрического анализа (ТГА) и квантово-химических расчётов. Впервые в составе соединения обнаружен цепочечный фрагмент $\{VSe_4\}$, который является новым в химии ванадия, хоть и давно известен для Nb и Ta. В системе V-O-Se-I получены молекулярное и цепочечное соединения на основе комплекса $[V_4OSe_8I_6]$, и найдены условия перехода молекулярного соединения в цепочечное.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены фундаментальные данные об условиях образования оксоселеноиодидов ванадия. Установлены кристаллические структуры для полученных соединений. Впервые показано, что в интервале температур 220-300°C образуются селеноиодиды ванадия на основе O-центрированного четырехъядерного фрагмента V_4O . Среди них соединения как с молекулярной, так и цепочечной структурами. С помощью DFT-расчетов показана термодинамическая стабильность полученных комплексов. Впервые показано образование бесконечной

цепи $[VSe_4]_{\infty}$ в составе сложного соединения. Изучены магнитные свойства некоторых представителей О-центрированных селеноидидов ванадия; путём измерения электрического сопротивления для одного соединения определена величина полупроводниковой щели.

Полученные данные о целой серии оксоселеноидидов ванадия, а также информация об условиях их синтеза, позволяет допускать существование других, ещё не открытых, халькогалогенидов ванадия, для которых оптимальная температура образования располагается в более низкой температурной области, чем для халькогалогенидов ниобия и тантала. Полученные данные по магнитным и электрофизическим свойствам соединений позволяют рассматривать их как интересные для дальнейшего изучения в рамках получения новых магнитных материалов.

Методология и методы исследования

Методология исследования включает поиск условий образования новых халькогалогенидов ванадия, их синтез и характеризацию. Для поиска условий образования применялся метод дифференциального термического анализа (ДТА), который позволял определять интервал температур, при котором возможно образование новых химических соединений в системах V-Q-Hal. В качестве основного синтетического метода был выбран ампульный синтез, который хорошо себя зарекомендовал в более ранних работах по ХГПМ и позволял использовать повышенные температуры и различные газовые среды. Это стало ключевым подходом в данной работе и позволило получать новые соединения с высокими выходами и чистотой. Для подтверждения химической чистоты и однофазности полученных соединений применялся метод рентгеновской порошковой дифрактометрии в сочетании с энерго-дисперсионным анализом и другими методами анализа.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза новых халькогалогенидов ванадия;
2. Структурные данные и модели структур новых халькогалогенидов ванадия;
3. Результаты характеризации всех полученных соединений рядом физико-химических методов, включая рентгеновскую порошковую дифрактометрию, ИК-, КР-, РФЭС-, ЭПР-спектроскопию, ТГА и результаты их обработки;
4. Результаты исследований магнитных и электрофизических свойств полученных соединений.

Личный вклад автора

При участии автора были поставлены цели и задачи исследования и проведён анализ имеющихся литературных данных по теме работы. Непосредственно автором были проведены работы по поиску и получению новых халькогалогенидов ванадия, оптимизированы методики синтеза и очистки веществ, подготовлены образцы для исследования рядом физических методов, включая порошковую дифрактометрию, монокристалльный РСА и другие. Автором проведена первичная характеристика веществ с использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии и анализ полученных результатов, а также проведены квантово-химические расчёты энергий образования веществ. При участии автора выполнена расшифровка некоторых структур на основе данных РСА и обсуждались результаты магнитометрических исследований, а также данных, полученных в результате других исследований. Автор принимал активное участие в подготовке тезисов и презентаций к конференциям, написании статей по теме работы. Квантово-химический расчёт для фрагмента $[V_4OSe_8I_6]$ был выполнен к.х.н. Гайфулиным Я.М. Квантово-химические расчёты с применением программного пакета CP2K и BAND2022 были выполнены к.х.н. Хисамовым Р. М. и д.ф.-м.н. Козловой С. Г. соответственно. Магнитометрические исследования проводил к.ф.-м.н. Лавров А. Н., измерения проводимости с таблетки выполнил к.т.н. Кузнецов В. А., запись и деконволюцию РФЭС-спектров проводил к.ф.-м.н. Асанов И. П. Решение структур и уточнение на основе данных монокристалльного РСА сделал к.х.н. Комаров В. Ю. Запись и обработку ЭПР-спектров проводил д.ф.-м.н. Надолинный В. А.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, друг с другом, а также с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом говорит их публикация в рецензируемых международных журналах.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Апробация результатов

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

1. Международная студенческая конференция 2020 (МНСК 2020) – Новосибирск, 2020. С. 58;

2. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» – Москва, 2020. С. 633;

3. Международная студенческая конференция 2021 (МНСК 2021) – Новосибирск, 2021. С. 54;

4. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2021 – Санкт-Петербург, 2021, С. 211;

5. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 – Новосибирск, 2022. С. 47;

6. IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» – Нижний Новгород, 2022, С. 129;

7. XV-го Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» ТиМ-2023 – Новосибирск, 2023, С. 77.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в Web of Science и Scopus. Материалы по теме работы представлены на российских и международных конференциях и опубликованы тезисы 7 докладов.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 70 рисунков, 8 таблиц и 37 приложений. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (137 наименований) и приложений. Работа выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44.

«Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». Кроме того, работа была поддержана грантом РФФИ № 21-13-00274 «Синтез, строение и свойства новых полиядерных халько- и оксохалькогалогенидов переходных металлов 4 и 5 групп».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и разбита на два раздела. В первом разделе разбираются особенности химии ванадия на примере бинарных соединений: оксидов, халькогенидов и галогенидов. Обсуждаются структуры и синтез таких соединений, отмечается высокая склонность ванадия к образованию кислород-содержащих соединений. Показывается, что бинарные халькогениды демонстрируют большое структурное многообразие и привлекают пристальное внимание в качестве материалов для применения в устройствах хранения энергии. Во втором разделе обсуждаются халькогалогениды металлов 4-5 групп. По структурам халькогалогениды металлов 4-5 групп могут быть разделены на халькогалогениды с цепочечными фрагментами $[MQ_n]$, молекулярные с нейтральными Р-, О-, N-лигандами, треугольные с M_3 кластерными ядрами, соединения с тетраядерными комплексами $M_4OQ_nNaI_m$, $M_4Q_9NaI_n$ и шестиядерные халькогалогениды. Обсуждаются структуры типичных представителей этих типов халькогалогенидов, их синтез и свойства. Детально рассматривается единственный описанный ранее в литературе и структурно охарактеризованный халькогалогенид ванадия – $V_4S_9Br_4$.

Во **второй главе** приведён перечень применяемых в работе оборудования и реактивов. Описаны методы получения и характеристики селеноидов ванадия.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разбита на три раздела. В первом обсуждается синтез селеноидов ванадия, во втором – структура селеноидов ванадия, а в третьем – характеристика селеноидов ванадия.

Синтез селеноидидов ванадия

Из литературного обзора было ясно, что в качестве метода получения следует применять высокотемпературный ампульный синтез с использованием простых веществ, который хорошо себя зарекомендовал для получения халькогалогенидов металлов 4-5 групп. Для поиска температуры синтеза применялся метод ДТА. Ожидалось, что образование нового термодинамически стабильного халькогалогенида ванадия должно соответствовать экзоэффекту на кривых ДТА. Нас заинтересовала кривая полученная для эксперимента «V+Se+I₂». На ней, сразу после плавления селена при 218°C, наблюдался интенсивный экзоэффект при 225°C, который можно связать с образованием нового селеноидида ванадия. На кривой ДТА смеси «Se+I₂» в этой области экзоэффектов не обнаружено.

На основании данных ДТА, был проведён синтез при 220°C в системе V-Se-I с использованием простых веществ, в котором были получены чёрные кристаллы в форме квадратных пластинок, соответствующие новому селеноидиду $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**), который стал первым в череде полученных нами соединений.

Дальнейшая работа по оптимизацию синтеза данного соединения показала, что соединение **1** может быть получено как с использованием смеси «V+Se+I₂+H₂O», так и с использованием «VSe₂+SeO₂+I₂». Использование стехиометрических количеств I₂ и H₂O приводило к получению известных бинарных соединений VI₃, V₆O₁₃ вместо **1**, поэтому в синтезах использовался трёх-, четырёхкратный избыток молекулярного йода и воды. В рамках работы изучено влияние температурного режима, то есть времени нагревания, выдержки в печи и охлаждения, на качество получающегося продукта, и показано, что критического влияния эти параметры не оказывают. В качестве оптимального времени выдержки в печи было выбрано 72 часа. В некоторых экспериментах реакция не проходила до конца по селену, из-за чего при охлаждении ампулы могла происходить кристаллизация Se на поверхности продукта, поэтому, для того чтобы преодолеть эту проблему, в синтезах использовалось 75% от стехиометрической загрузки. Конечный выход **1** после всех оптимизаций составил 73% относительно загрузки селена.

После того, как были выбраны оптимальные сочетания реагентов и температурные режимы, была предпринята попытка варьирования температуры синтеза. Синтезы при температуре ниже 220°C не приводили к образованию селеноидидов ванадия, как и синтезы при температуре выше 300°C. Однако в температурном диапазоне 220-300°C наблюдалось образование целой серии новых

селеноидидов ванадия. При синтезе с использованием смеси « $VSe_2+SeO_2+I_2$ » при температуре $250^\circ C$ могут быть получены кристаллы, соответствующие соединению $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**2**), аналогу **1**, но содержащему большее количество кристаллизационных молекул I_2 на тетрадерный ванадиевый комплекс. После получения **2** была проведена серия синтезов при $220^\circ C$ с добавлением различных органических соединений, для получения сокристаллов вида $[V_4OSe_8I_6] \cdot L$ ($L = en, phen, 4,4'$ -bipy, $2,2'$ -bipy, 4-tBu-py, atgz, имидазол, пиразол, 3,5-диметилпиразол). В синтезе с $L = 3,5$ -диметилпиразол (dmp) были получены чёрные кристаллы в форме квадратных пластинок, которые соответствовали соединению $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (**3**). Выход соединения **3** в синтезе составлял 83%. Таким образом, в температурном диапазоне 220 - $250^\circ C$ могут быть получены соединения **1-3**, которые имеют молекулярную структуру.

При нагревании смеси простых веществ и воды при $250^\circ C$ и вплоть до $290^\circ C$, были получены чёрные кристаллы в форме палочек, которые соответствовали соединению цепочечного строения $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**). В структуре **4**, как и в **1-3**, содержится тетрадерный комплекс $[V_4OSe_8I_6]$. Выход соединения **4** в синтезе составлял 80%. В промежуточном диапазоне 230 - $250^\circ C$ помимо соединений молекулярного строения, могут быть получены соединения, содержащие цепочечные мотивы в структуре. Так в синтезе с использованием простых веществ и воды при $240^\circ C$ может быть получено соединение «гибридного» строения $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**5**), в котором сочетаются молекулярные мотивы (комплекс $[V_4OSe_8I_6]$, кристаллизационный I_2) и цепочечные (цепь $[VSe_4]_\infty$). Цепь $[VSe_4]_\infty$, найденная в составе **5** построена аналогично известной VS_4 , однако получена ранее не была. Выход в синтезе **5** составлял 77%. Несколько кристаллов соединения похожего строения было отобрано в одном из синтезов при $220^\circ C$. Эти кристаллы соответствовали соединению с модулированной структурой $[VSe_4]_{3,2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (**6**), которое отличается от **5** другим соотношением цепь:комплекс и параметрами элементарной ячейки. Последним из полученных в работе соединений является соединение цепочечного строения $[V_3Se_{12}I_2]_\infty I_3 \cdot 1/4I_2$ (**7**), несколько кристаллов которого были отобраны в синтезе при $240^\circ C$ с использованием простых веществ и воды.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что основным фактором, влияющим на то, какой продукт будет получен в синтезе, является температура синтеза. При температуре $220^\circ C$ могут быть получены молекулярные соединения **1**, **3**, при температуре от $260^\circ C$ и до $290^\circ C$ образуется цепочечное соединение **4**,

а в температурном диапазоне 230-250°C образуются соединения цепочечного, молекулярного и «гибридного» строения **2**, **5-7**.

Структуры селеноидов ванадия

Комплекс $[V_4OSe_8I_6]$ присутствует в структуре соединений **1-6**. Этот комплекс построен аналогично известным комплексам с ядром M_4O , например $[Ti_4OS_8Cl_6]$. Строение комплекса $[V_4OSe_8I_6]$ можно рассмотреть на примере соединения **1** (Рис. 1).

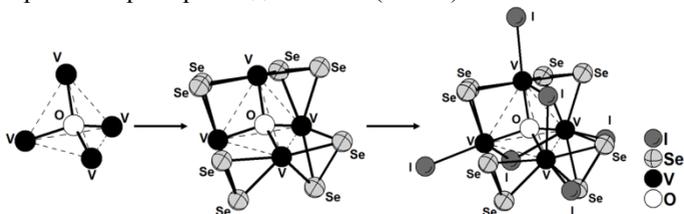


Рисунок 1. Строение комплекса $[V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4]$ в структуре **1**

В центре комплекса располагается атом кислорода, вокруг которого по вершинам искажённого тетраэдра располагаются атомы ванадия. В искажённом тетраэдре V_4 есть два коротких расстояния 2.930(2) Å, два коротких расстояния 2.961(2) Å и два длинных расстояния 3.581(2) Å. Между собой атомы ванадия по рёбрам соединяются четырьмя мостиковыми μ_2 -(Se_2) группами, с длинами связей V-Se в 2.483(1)–2.587(1) Å, среднее 2.542 Å, и двумя мостиковыми I по длинным расстояниям в V_4 , с длинами связей V- μ_2 -I 2.859(1) Å. Каждый атом ванадия дополнительно координирован терминальным атомом I, с длинами связей V-I 2.657(1) Å. Расстояния Se-Se равны 2.300(2)–2.302(2) Å.

Центральным атомом в этом тетраэдрерном комплексе выступает ванадий, к которому координируются μ_2 -(Se_2)²⁻, I и μ_4 -O²⁻, и формулу соединения можно записать следующим образом: $[V_4^{4+}O^{2-}(Se_2)_4^{2-}I_6^-]$, то есть каждый ванадий предположительно находится в состоянии d^1 и имеет по одному неспаренному электрону. Для того, чтобы определить, присутствуют ли в комплексе ковалентные связи V-V, применялся DFT-расчёт. Согласно рассчитанной схеме электронных уровней, электроны располагаются по отдельности на 4 ВЗМО. Проведённый расчёт спиновой плотности показал локализацию некоторой спиновой плотности на атомах ванадия. И в последнюю очередь был проведён расчёт ELF, который показал отсутствие электронной плотности между соседними атомами V, что вместе с локализацией спиновой плотности на атомах ванадия говорит о том, что 4 неспаренных электрона не участвуют в образовании связей M-M.

Таким образом, данный комплекс следует рассматривать как полиядерный.

В соединениях **1-3** между фрагментами $[V_4OSe_8I_6]$ и кристаллизационными молекулами присутствуют короткие контакты, соответствующие нековалентным взаимодействиям между ними (Рис. 2). Анализ коротких контактов проводился с использованием данных о ван-дер-Ваальсовых радиусах атомов. В случае соединения **1** I_2 разупорядочен и образует контакты с терминальными I четырех ближайших комплексов, в то время как в случае **2** I_2 располагается таким образом, что образуются спирали. При этом кристаллические упаковки **1** и **2** заметно отличаются, в структуре **1** фрагменты $[V_4OSe_8I_6]$ располагаются вдоль двух колонн, в то время как в структуре **2** тетраядерные комплексы располагаются в шахматном порядке. В структуре соединения **3** кристаллизационный dmp образует контакты через атомы водорода и азот с терминальными и мостиковыми I комплекса. Для **3** был проведён анализ межмолекулярных взаимодействий с помощью расчёта поверхности Хиршфельда, который показал, что основными контактами в структуре являются контакты $I \dots N$ и $Se \dots I$.

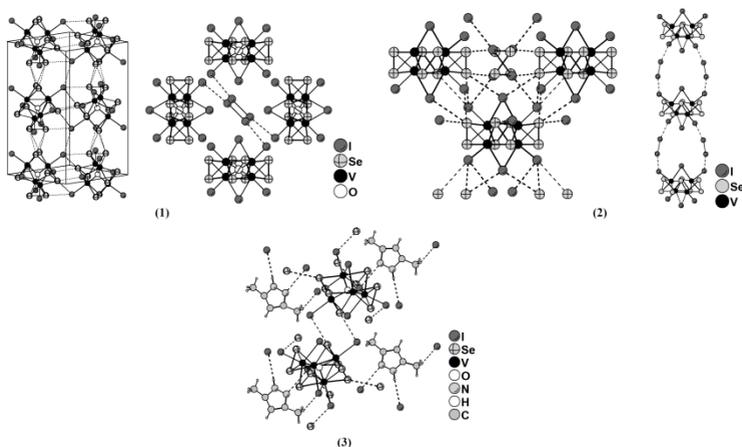


Рисунок 2. (1) – схема межмолекулярных контактов в структуре **1**, (2) – схема межмолекулярных контактов в структуре **2**, (3) – схема межмолекулярных контактов в структуре **3**

В структуре **4** комплексные фрагменты $[V_4OSe_8I_6]$ объединяются в цепь путём обобществления мостикового μ_2 -I, который таким образом становится μ_4 (Рис. 3).

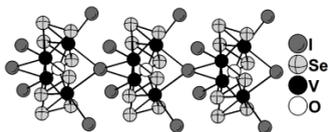


Рисунок 3. Строение $[V_4O(\mu_2\text{-Se}_2)_4(\mu_2\text{-I})_{2/2}I_4]$ в структуре $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (4)

В структуре 4 цепи $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ ориентированы таким образом, что мостиковые I расположены в направлении оси *b*. Расстояния между соседними цепями довольно большие, что скорее говорит о слабом межмолекулярном взаимодействии между цепями.

$[VSe_4]_x[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (5, 6) имеют очень интересную структуру (Рис. 4), поскольку в них помимо комплекса $[V_4OSe_8I_6]$ и кристаллизационного I_2 , находится фрагмент $[V(\mu_2\text{-Se}_2)_2]_\infty$, который представляет собой цепочку, построенную аналогично VS_4 .

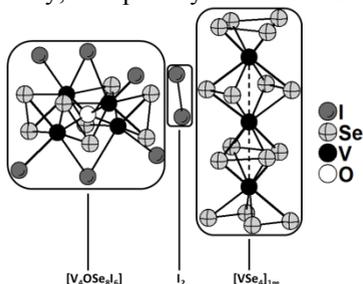


Рисунок 4. Строение фрагментов в структуре 5 и 6

В $[VSe_4]_\infty$ атомы ванадия располагаются в тетрагонально-антипризматическом окружении из $\mu_2\text{-(Se}_2)$ групп. В цепочке чередуются расстояния $V \dots V$ 3.106(2) и 3.117(2) Å. Из-за такого сочетания цепочечных и молекулярных мотивов в структуре 5 можно назвать «гибридом». Согласно расчёту DOS, соединение 5 должно быть металлом.

Из-за модулированной структуры $[VSe_4]_{3,2}[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ (6) имеется сложность с решением и уточнением структуры, которые не были корректно преодолены. Оно, по всей видимости, устроено аналогично 5 и представляет собой упаковку цепей и молекулярных комплексов, но с отличающейся стехиометрией.

Последним соединением, чья структура была рассмотрена, является $[V_3Se_{12}I_2]I_3 \cdot 1/4I_2$ (7). 7 представляет собой цепочечное соединение (Рис. 5). Цепи состоят из фрагментов V_3Se_8 , которые связаны мостиковыми группами (Se_2) и (Se_2I). В линейных фрагментах V_3Se_8 атомы ванадия координированы мостиковыми диселенидными

группами; межатомные расстояния V...V составляют 2.973 – 2.978 Å. Между фрагментами V₃Se₈ расстояния V...V существенно больше, 3.745 – 3.752 Å. В кристаллической структуре дополнительно присутствует частица I₃⁻ и разупорядоченный по двум позициям I₂.

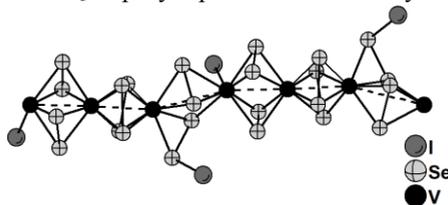


Рисунок 5. Строение цепи [V₃(μ₂-Se₂I)(μ₂-Se₂)₃I]

Можно предположить, что фрагмент (Se₂I) имеет заряд 2-, по аналогии с (Se₂)²⁻. Чтобы компенсировать заряд от I₃⁻, вся цепочка должна иметь положительный заряд, таким образом, формула запишется следующим образом: [V₃^{4.67+}(Se₂I)²⁻(Se₂)₅²⁻I]⁺. Два атома ванадия будут иметь степень окисления 5+, и в цепочке останется только 1 d электрон на образование связей V-V. В кристаллической структуре **7**, волнообразные цепи [V₃Se₁₂I₂] ориентированы вдоль оси *a*, ионы I₃⁻ и молекулы I₂ расположены в пространстве между цепями. Согласно DFT-расчётам, **7** является полупроводником с щелью 0.768 эВ.

Термическая устойчивость селеноидов ванадия

Работа по исследованию свойств полученных селеноидов началась с изучения термической устойчивости (Рис. 6). К 250°C видно значительную потерю массы, давая остаток в 75% от изначальной массы. Эту потерю массы можно связать с образованием **4** из **1**, сопряжённого с потерей молекулы кристаллизационного I₂ и одного мостикового йода, что составляет примерно 20% от молекулярной массы соединения. Финальным продуктом после разложения, по данным РФА, является VSe₂. Исходя ТГА можно предположить, что в районе 250-407°C происходит образование селенида ванадия V₂Se₉, а затем его разложение при 350-400°C. Таким образом, предлагаемую схему можно записать следующим образом: [V₄OSe₈I₆]·I₂ – [V₄OSe₈I₅]_∞ – V₂Se₉ – VSe₂. Стоит отметить, что кристаллизационный йод, видимо, является критически важным в структуре **1**, поскольку разложение комплекса происходит одновременно с потерей кристаллизационного йода. Соединение **3** показывало схожее поведение с **1**, однако оно теряло часть массы, соответствующую кристаллизационной молекуле 3,5-

диметилпиразола, уже к 120°C, и поэтому можно сделать вывод о существенно более низкой термической стабильности **3**. По всей видимости, молекула I₂ образует более крепкие межмолекулярные контакты в структуре, чем молекула dmp.

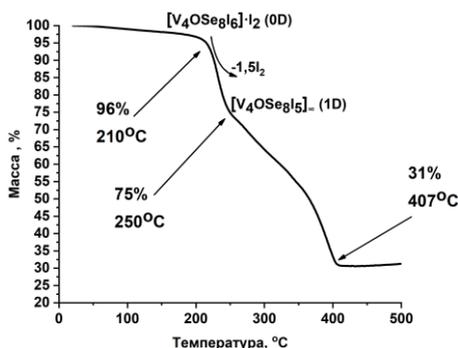


Рисунок 6. Термограмма [V₄OSe₈I₆]·I₂ (1)

Из данных ТГА для [V₄OSe₈I₅]_∞ (**4**) установлено, что соединение устойчиво примерно до 270°C, после чего схожим образом с **1** разлагается, давая VSe₂ в качестве финального продукта. Таким образом, мы можем предположить, что образование **4** из **1** может происходить в диапазоне 250-270°C. Аналогичным образом с **4** ведёт себя соединение [VSe₄]₄[V₄OSe₈I₆]·2I₂ (**5**), однако соединение **5** начинает разлагаться чуть раньше, при 213°C, что видимо, как и в случае [V₄OSe₈I₆]·I₂ (**1**) связано с потерей кристаллизационного I₂.

Для того чтобы оценить возможность такой реакции, был применён DFT-расчёт с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO. Была рассчитана энтальпия реакции перехода **1** в **4**. Получившееся значение в 40 кДж/моль является не очень большой величиной, поэтому разумно предположить, что такой переход действительно может иметь место при нагревании **1** свыше 250°C.

После изучения данных ТГА и проведённого расчёта был проведён эксперимент, в котором навеску **1** нагревали в муфельной печи при температуре 270°C в запаянной вакуумированной ампуле. В результате в нижней части ампулы был получен серый кристаллический осадок. Для продукта реакции разложения наблюдается хорошее совпадение с расчётной дифрактограммой (Рис. 7), что говорит о том, что переход [V₄OSe₈I₆]·I₂ (0D) в [V₄OSe₈I₅]_∞ (1D) действительно происходит. Данный результат является особенно значимым в свете того, что ранее подобный переход 0D в 1D для

тетрадерных халькогалогенидов металлов 4-5 групп не демонстрировался.

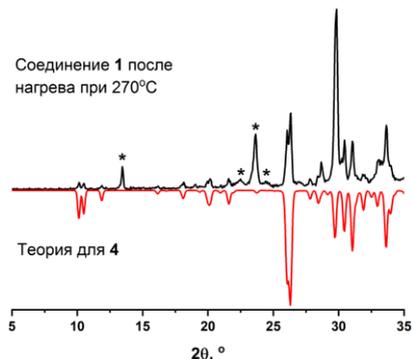


Рисунок 7. Сравнение дифрактограммы продукта разложения $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (1) при 270°C с расчётной дифрактограммой $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (4). Звёздами обозначены рефлексы, соответствующие фазам Se, V_xO_y

РФЭС-спектроскопия молекулярных селеноидов

РФЭС-спектры для **1** и **3** представлены на Рисунке 8.

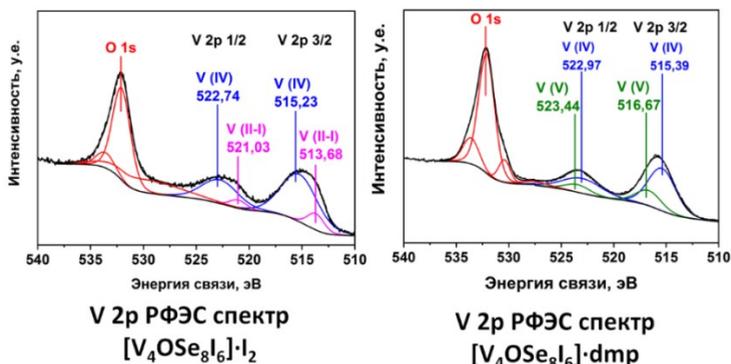


Рисунок 8. V2p РФЭС-спектры для $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (1) и $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ (3)

Характерной для V2p является область энергий 510-525 эВ, расположенная прямо рядом с областью O1s 530-535 эВ. Спектр V2p представляет собой спин-дублет с расщеплением 7.33 эВ. Рассматривалась только полоса V2p_{3/2}, поскольку для V2p_{1/2} логика аналогичная. Полосы состоят из нескольких компонент, которые были получены при деконволюции. Сопоставление компонент проводилось на основании положения их максимума, руководствуясь

литературными данными, полученными для оксидов ванадия. Согласно литературным данным, компонента соответствующая $V(0)$ располагается в районе 512.15 эВ, а компонента V^{5+} будет находиться при 517.20 эВ. Для наших образцов мы наблюдали небольшой сдвиг относительно этих референтных значений. В спектре **3** была обнаружена минорная компонента, которой соответствует энергия 516.67 эВ, и она являлась самой высокой по энергии среди обнаруженных нами во всех экспериментальных спектрах, поэтому её мы соотносили с V^{5+} . Основной компонентой на спектрах $V2p_{3/2}$ были компоненты на 515.23 эВ для **1** и 515.39 эВ для **3**, которым мы соотносили степень окисления +4 (в литературе 515.95 эВ соответствуют положению V^{4+} в VO_2). Кроме этого, на спектре для **1** наблюдалась компонента на 513.68, что является большим значением, чем ожидалось для $V(0)$, но меньшим, чем можно ожидать для V^{3+} , поскольку соответствующая полоса у V_2O_3 расположена на 515.50 эВ. Таким образом компоненту на 513.68 можно связать с низковалентным V^{2+} или V^{1+} , для VO приводят значение в 512.70 эВ. В статьях об исследовании оксидов ванадия авторы отмечали, что для низковалентного ванадия трудно разграничить степени окисления +2 и +1. Наличие компонент, соответствующих V^{5+} и V^{2+-1+} , связано с окислением/восстановлением на поверхности образцов.

Магнитные и электрофизические свойства соединений **1** и **4**

Для соединения **1** были проведены магнитометрические исследования (Рис. 9), исследовались вручную отобранные кристаллы соединения.

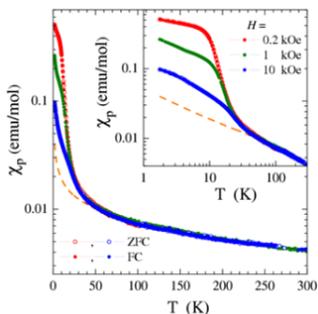


Рисунок 9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ (**1**), с поправкой на диамагнитный вклад и построенная в полулогарифмической (основная картинка) и логарифмической (вставка) шкале. Штрихованная линия показывает регулярное поведение восприимчивости, определенное вычитанием низкотемпературного зависящего от поля вклада.

Полученные данные магнитных измерений показали, что до температуры 40-50 К соединение **1** демонстрирует парамагнитные свойства. Магнитная восприимчивость при этом не зависит от магнитного поля и плавно возрастает с ростом T . Однако при охлаждении ниже 40-50 К возникает дополнительный магнитный вклад, который зависит от магнитного поля и возрастает гораздо быстрее, чем $1/T$ пока не достигает плато при температуре 8-20 К. Мы провели дополнительные исследования с использованием порошка вещества, которые показали наличие в нём ферромагнитной (ФМ) примеси с температурой Кюри около 55 К, что близко к таковой для ферромагнитного VI_3 .

После определения дополнительного вклада мы смогли вычлесть его и определить магнитные свойства **1**. По результатам измерений, $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается с понижением температуры с примерно $1.6 \mu_B$ при $T = 300$ К до примерно $0.4 \mu_B$ при $T = 1.77$ К. Вклад ФМ частиц даёт зависящий от поля пик на кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$, но после его вычитания получаемая зависимость (штрихованная линия) становится гладкой.

Полученное значение $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.6 \mu_B$ на ион ванадия хорошо согласуется с магнитным состоянием $S = 1/2$ иона V^{4+} (d^1). Однако при охлаждении мы наблюдали четырёхкратное падение $\mu_{\text{эфф}}$, что связано либо с сильным антиферромагнитным (АФ) взаимодействием внутри тетрадерных комплексов, либо с переходом из высокоспинового состояния в диамагнитное низкоспиновое.

Для цепочечного соединения **4** были проведены магнитометрические исследования (Рис. 10).

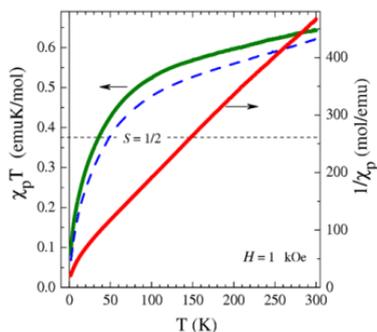


Рисунок 10. Температурная зависимость $\chi_p T$ и $1/\chi_p$ для $[V_4OSe_8I_5]_\infty$ (**4**). Штрихованная линия показывает данные $\chi_p T$ для того же самого образца измеренные после выдерживания его в течение 5 месяцев при комнатной температуре

Соединение **4** демонстрирует парамагнитное поведение во всём исследуемом диапазоне температур $T = 1.77\text{-}300\text{K}$. Для парамагнитного соединения ожидается, что парамагнитная компонента магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ будет следовать обычной зависимости Кюри-Вейсса $\chi_p(T) = C/(T-\theta)$ с маленькой или почти нулевой θ . Однако кривая $1/\chi_p(T)$ далека от линейного вида даже в высокотемпературной области. Тот факт, что данные не удается описать законом Кюри-Вейсса, указывает на то, что магнитные единицы, тетраядерные комплексы V_4O , изменяют свои магнитные моменты с температурой. Чтобы прояснить магнитное состояние фрагментов V_4O , была изучена температурная зависимость $\chi_p T$. $\chi_p T$ плавно возрастает с $\chi_p T \approx 0.085 \text{ см}^3\text{K/моль}$ при $T = 1.77 \text{ K}$ до $\chi_p T \approx 0.645 \text{ см}^3\text{K/моль}$ при $T = 300$. Значение $\chi_p T = 0.75 \text{ см}^3\text{K/моль}$ ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2$) соответствует парамагнетизму с двумя неспаренными электронами на ячейку. Таким образом, каждый фрагмент V_4O меняет своё состояние из практически немагнитного в пределе нулевых температур в парамагнитное с двумя неспаренными электронами при высоких температурах. Оба граничных условия согласуются с чётным числом электроном на фрагмент V_4O : при низких температурах все электроны занимают свои орбитали по парам, давая синглетное ($S = 0$) состояние, тогда как при повышении температуры два самых высоких по энергии электрона переходят в возбуждённое состояние и занимают отдельные ($S = \frac{1}{2}$) уровни.

Кроме того, в случае соединения **4** удалось оценить электрофизические свойства, путём измерения проводимости с таблетки. Результаты измерения электрического сопротивления представлены на Рисунке 11. Электрическое сопротивление **4** возрастает экспоненциально с уменьшением температуры, что указывает на то, что электропроводность протекает по термоактивационному механизму с относительно низкой энергией активации $\Delta_{\text{эфф}}$. Значения $\Delta_{\text{эфф}}$ были оценены как наклон кривой сопротивление-температура в координатах Аррениуса $\Delta_{\text{эфф}} = d \ln \rho / d(1/T)$. Температурная зависимость $\Delta_{\text{эфф}}$ представлена также на Рисунке 11. Оцененное значение $\Delta_{\text{эфф}}$ изменяется от 80 до 125 мэВ в температурном диапазоне, поэтому **4** можно рассматривать как узкозонный полупроводник.

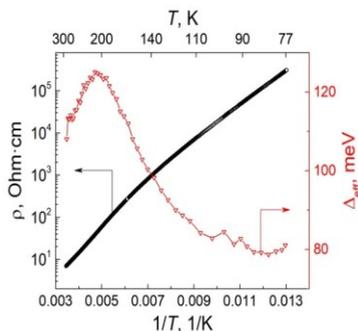


Рисунок 11. Температурная зависимость электрического сопротивления ρ и эффективной энергии активации $\Delta_{эф} = d \ln \rho / d(1/T)$ для спрессованного образца $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_{\infty}$ (4)

Этот результат хорошо согласовывался с расчётом Density of States (DOS). В данном расчёте рассматривалось два возможных магнитных состояния в **4**: диамагнитное, в котором все электроны спарены (полный спин $S = 0$) и АФ, в котором два ближайших фрагмента $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ в цепи имели противоположные спиновые состояния (полный спин $S = 0$). Расчёт показал, что АФ состояние на 0.004 эВ энергетически более выгодное, чем диамагнитное, и АФ состояние характеризуется маленькой энергетической щелью $E = 0.019$ эВ, что тоже соответствует узкозонному полупроводнику. В случае диамагнитного состояния вещество по расчётам должно быть проводником.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведён поиск условий образования новых селеноидов ванадия. Установлено, что в системе V-Se-I при температурах $T = 220\text{-}300^\circ\text{C}$ наблюдается образование новых соединений.
2. Проведена серия синтезов ампульным методом из простых веществ и/или бинарных соединений. Впервые получена серия селеноидов ванадия: $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**1**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**2**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{dmp}$ (**3**), $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_{\infty}$ (**4**), $[\text{VSe}_4]_4[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**5**), $[\text{VSe}_4]_{3,2}[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot 2\text{I}_2$ (**6**), $[\text{V}_3\text{Se}_{12}\text{I}_2]\text{I}_3 \cdot 1/4\text{I}_2$ (**7**). Структуры соединений **1-6** содержат O-центрированный тетраядерный комплекс $[\text{V}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_2)_4(\mu_2\text{-I})_2\text{I}_4]$, который является новым в координационной химии ванадия.
3. Показано влияние температуры синтеза (при повышенном давлении газовой фазы) на тип строения соединения, содержащего O-центрированный комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$. При более низкой

температуре 220°C получены молекулярные соединения **1**, **3**, при промежуточных температурах $T = 230-250^\circ\text{C}$ – молекулярное соединение **2**, а также «гибридные» соединения **5** и **6**, имеющие в структуре комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ и цепи $[\text{VSe}_4]_\infty$; при более высоких температурах $T = 260-290^\circ\text{C}$ – получено соединение **4**, в котором комплексы $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$ образуют цепи.

4. Кристаллохимический анализ структур соединений, содержащих молекулярный комплекс $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6]$, показал присутствие межмолекулярных контактов комплекса с молекулами I_2 , dmp или с цепями $[\text{VSe}_4]_\infty$. В соединении $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**) O-центрированные комплексы образуют протяжённые цепи через обобществление мостикового I. Цепочечный фрагмент $[\text{VSe}_4]_\infty$, впервые обнаруженный в структурах соединений **5** и **6**, построен аналогично цепям в структуре VS_4 . Соединение **7** имеет строение типа волнообразной цепи, в которой к атомам ванадия координируются группы $\mu_2\text{-(Se}_2)$, I, $\mu_2\text{-(Se}_2\text{I)}$.
5. Изучены физико-химические свойства соединений **1**, **3**, **4**, **5**. Показана высокая термическая устойчивость соединения **1**, что подтверждено расчётом энтальпии реакции разложения этого соединения. Предложена схема разложения соединений **1**, **3**, **4** при нагревании. Впервые для халькогалогенидов металлов 4-5 групп показана возможность перехода молекулярного соединения в цепочечное при нагревании.
6. С помощью ЭПР- и РФЭС-исследований подтверждено d^1 состояние атомов ванадия в молекулярных соединениях. В экспериментах по измерению электрического сопротивления определено, что **4** является узкозонным полупроводником, что согласуется с DFT-расчётом. По результатам расчётов DOS показано, что соединение **5** является металлом, а соединение **7** – полупроводником.
7. Установлено, что соединения $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_6] \cdot \text{I}_2$ (**1**) и $[\text{V}_4\text{OSe}_8\text{I}_5]_\infty$ (**4**) являются парамагнетиками. Для соединения **1** показано, что при комнатной температуре атомы ванадия находятся в состоянии V^{4+} (d^1) с $S = 1/2$, и при понижении температуры комплекс переходит в слабое магнитное состояние (диамагнитное или с антиферромагнитным упорядочением внутри тетраядерных фрагментов). Показано, что соединение **4** переходит из парамагнитного состояния с двумя неспаренными электронами при комнатной температуре в немагнитное при $T = 1.77$ К. Такое поведение может быть объяснено спариванием всех электронов при понижении температуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Artemkina S. B, Galiev R. R., Poltarak P. A., Komarov V. Y., Gayfulin Y. M., Lavrov A. N., Fedorov V. E. Vanadium O-Centered Seleniodide Complex: Synthesis and Structure of $V_4O(Se_2)_4I_6 \cdot I_2$ // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 23. P. 17627–17634.
2. Komarov V., Galiev R., Artemkina S. 2d, or Not 2d: An Almost Perfect Mock of Symmetry // *Symmetry (Basel)*. 2023. Vol. 15, № 2. 508.
3. Galiev R.R., Komarov V. Y., Khisamov R. M., Ledneva A. Yu., Artemkina S. B., Fedorov V. E. Characterization of the O-centered vanadium seleniodides $V_4OSe_8I_6 \cdot X$ ($X = I_2, 3,5$ -dimethylpyrazole) // *Inorganica Chim. Acta*. 2023. Vol. 548. 121366.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Галиев Р.Р. Синтез и структура новых селеноидов ванадия с тетраядерным комплексом $\{V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4\}$ // Международная студенческая конференция 2020 (МНСК 2020) – Новосибирск, 2020. С. 58.
2. Галиев Р. Р. Синтез и структура новых селеноидов ванадия с тетраядерным комплексом $\{V_4(\mu_4-O)(\mu_2-Se_2)_4(\mu_2-I)_2I_4\}$ // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» – Москва, 2020. С. 633
3. Галиев Р. Р. Координационные соединения на основе нового тетраядерного ванадиевого фрагмента $\{V_4OSe_8I_6\}$: синтез, структура и свойства // Международная студенческая конференция 2021 (МНСК 2021) – Новосибирск, 2021. С. 54.
4. Galiev R.R. Coordination compounds based on new tetranuclear vanadium fragment $\{V_4OSe_8I_6\}$: synthesis, structure and properties // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2021 – St Petersburg, 2021, P. 211.
5. Галиев Р. Р. Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноидов ванадия с ядром $\{V_4OSe_8I_6\}$ // VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 – Новосибирск, 2022. С. 47.
6. Галиев Р. Р. Синтез, структура и свойства новых тетраядерных селеноидов ванадия с ядром $\{V_4OSe_8I_6\}$ // IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» – Нижний Новгород, 2022. С. 129.
7. Галиев Р. Р. Синтез и оценка термохимических параметров для соединений в системе V-O-Se-I // XV Симпозиум с международным

участием «Термодинамика и материаловедение» ТиМ-2023 – Новосибирск, 2023, С. 77.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность тем, благодаря кому эта работа стала возможной. Прежде всего, научному руководителю, к.х.н. Артемкиной С.Б., которая активно участвовала в постановке целей и задач, в обсуждении результатов экспериментов и курировала работы при написании совместных статей. Помимо этого, автор выражает благодарность всем соавторам, которые участвовали в работе над статьями по селеноиодидам ванадия: к.х.н. Комарову В.Ю. за активное участие в обсуждении результатов и проведение монокристалльных экспериментов, решении и уточнении структур, к.ф.-м.н. Лаврову А.Н. за проведение магнитометрических исследований и описание магнитных свойств для наших непростых образцов, к.т.н. Кузнецову В.А. за проведение экспериментов по измерению электрического сопротивления наших веществ и описание результатов, к.х.н. Хисамову Р.М., к.х.н. Гайфулину Я.М. и д.ф.-м.н. Козловой С.Г. за проведение квантово-химических расчётов и описание полученных результатов, Полтарак П.А. за активное участие в обсуждении экспериментальных результатов и помощь в разработке синтетических методик. Автор благодарит коллег из лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов за создание комфортной атмосферы на рабочем месте и всестороннюю поддержку.

Помимо этого, автор выражает особую благодарность коллегам д.ф.-м.н. Надолинному В. А. за проведение ЭПР-исследований и описание результатов, к.х.н. Цыганковой А.Р. за проведение исследований методом АЭС, к.х.н. Плюсинину П.Е. за проведение исследований методом ТГА, д.х.н. Колесову Б.А. за проведение исследований методом КР-спектроскопии, к.ф.-м.н. Асанову И.П. за проведение исследований методом РФЭС, сотрудникам лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений за исследования методом ИК-спектроскопии, коллегам из ЦКП ИНХ СО РАН за проведение EDX-анализа, возможность проведения квантово-химических расчётов с использованием вычислительного кластера института и коллегам из лаборатории кристаллохимии за проведение монокристалльных и порошковых экспериментов с нашими образцами. Кроме того, автор выражает благодарность д.х.н., проф. Федорову В.Е. за его ценные советы и опыт.

Автор благодарит Российский Научный Фонд за поддержку данной работы (проект 21-13-00274, рук. к.х.н. Артемкина С.Б.)

ГАЛИЕВ Руслан Ринатович

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ
СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.04.2024
Формат 60x84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 63
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090