

УДК 546.77:546.22:541.49:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
АРСЕНИТОВОЛЬФРАМАТОВ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ СУЛЬФИДНЫМИ КЛАСТЕРАМИ
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА: $Cs_{5,6}K_{4,4}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2] \cdot 19,15H_2O$
И $K_{6,35}(NH_4)_{2,65}[\{W_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})(HAsW_9O_{33}AsOH)] \cdot 23,7H_2O$**

© 2010 **И.В. Калинина^{1*}, М.Н. Соколов^{1,2}, Е.В. Чубарова¹, Е.В. Пересыпкина¹,
В.П. Федин^{1,2}**

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 30 марта 2009 г.

Реакция лакунарного арсенитовольфрамата $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ с $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ в водном растворе приводит к образованию комплекса $[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2]^{10-}$. Для соли состава $Cs_{5,6}K_{4,4}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2] \cdot 19,15H_2O$ (1) выполнен РСА. Аналогичная реакция $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ с $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $NaAsO_2$ приводит к $[\{W_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33}) \times (HAsW_9O_{33}AsOH)]^{9-}$. Кристаллическая структура определена для $K_{6,35}(NH_4)_{2,65} \times [\{W_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})(HAsW_9O_{33}AsOH)] \cdot 23,7H_2O$ (2). В структуре обоих соединений кластерные ядра $\{M_3S_4\}^{4+}$ координированы одним бидентатно-мостиковым полиоксометаллным лигандом, соединяющим два атома металла, и одним бидентатным полиоксометаллным лигандом. Остальные пять координационных мест заняты молекулами воды. Комплексные анионы образуют димерные ассоциаты за счет водородных связей и контактов S...S.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, сера, халькогенидный кластер, полиоксометалл, арсенит, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Направленный синтез больших кластеров с использованием полиядерных комплексов как строительных блоков позволяет получить наноразмерные полифункциональные неорганические материалы [1]. На роль таких строительных блоков хорошо подходят полиоксометаллаты (ПОМ), обладающие большим структурным разнообразием. Материалы на основе ПОМ представляют интерес для катализа и материаловедения и т.д.; ряд ПОМ обладает противовирусной активностью [2]. Богатство и разнообразие лакунарных гетерополивольфраматов позволяют широко использовать их в качестве лигандов по отношению к ионам переходных и непереходных металлов; при этом наиболее часто используется замещение координированных молекул воды в аквакомплексах [3, 4]. Этот подход был распространен и на полиядерные катионные аквакомплексы, такие как халькогенидо-мостиковые кластерные аквакомплексы $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ [5–8]. Описаны реакции между $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и моновалентными анионами $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, дивалентным анионом γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ [9, 10] и тривалентными анионами $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ и $[AsW_9O_{33}(AsOH)]^{7-}$ [11]. Можно ожидать, что получающиеся в итоге $\{Mo_3S_4\}$ -содержащие гибридные полиоксометаллные комплексы будут проявлять свойства как халькогенидных кластерных комплексов [12, 13], так и ПОМ.

* E-mail: caesar@niic.nsc.ru

В продолжение наших исследований по изучению полиоксометаллатов и халькогенидных комплексов переходных металлов мы сообщаем о получении и структурном исследовании двух новых соединений состава $Cs_{5,6}K_{4,4}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2] \cdot 19,15H_2O$ (**1**) и $K_{6,35}(NH_4)_{2,65} \times [\{W_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})(HAsW_9O_{33}AsOH)] \cdot 23,7H_2O$ (**2**), в которых халькогенидный кластерный фрагмент координирован двумя тривакантными полиоксометаллатными лигандами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение $Cs_{5,6}K_{4,4}[\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2] \cdot 19,15H_2O$ (1**).** К 25 мл 0,04 М водного раствора $[Mo_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$ (получен упариванием солянокислого раствора аквакомплекса $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ [14] с последующим растворением зеленого твердого остатка в охлажденной льдом воде; раствор быстро подвергается гидролизу и должен использоваться немедленно) добавили в несколько приемов 5,2 г (1,93 ммоль) $Na_9[AsW_9O_{33}] \cdot 13H_2O$ [15]. Выпавший осадок постепенно растворяется при перемешивании с нагреванием до 50 °С и подкислении с помощью 1 М HCl до pH 3. Через 30 мин к прозрачному коричнево-зеленому раствору добавили 5,2 г KCl и поместили на ледяную баню. Через 1 ч выпавший осадок (5,3 г) отфильтровывали, растворяли в 80 мл 0,1 М водного NH_4Cl и оставляли в открытом кристаллизаторе. По данным рентгенофлюоресцентного анализа и ДТА вещество имеет состав $K_7(NH_4)_7[Mo_3S_4(H_2O)_5 \times (AsW_9O_{33})_2] \cdot 20H_2O$. Для получения пригодных для РСА монокристаллов 0,03 г этого вещества растворяли в 4 мл воды и осторожно наслоили этот раствор на раствор 0,1 г хлорида цезия в 2 мл глицерина. Получены темно-зеленые объемные кристаллы **1**. Выход количественный.

Получение $K_{6,35}(NH_4)_{2,65}[\{W_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})(HAsW_9O_{33}AsOH)] \cdot 23,7H_2O$ (2**).** Твердый образец $[W_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$, полученный упариванием в вакууме 25 мл 0,04 М раствора аквакомплекса $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ [16], добавили к интенсивно перемешиваемому раствору 5,2 г (1,93 ммоль) $Na_9[AsW_9O_{33}] \cdot 13H_2O$ в 25 мл воды, предварительно нагретому до 50 °С. Осторожным добавлением 1 М HCl pH раствора довели до 2. Через 30 мин к прозрачному коричневому раствору добавили твердый $NaAsO_2$ (0,13 г, 1 ммоль). Перемешивали еще 30 мин, затем осадили калиевую соль добавлением 5,2 г KCl, как описано в предыдущей методике. Осадок после отделения перекристаллизовали из 0,1 М водного раствора NH_4Cl . При медленном упаривании полученного раствора на воздухе через несколько дней образовались коричневые монокристаллы **2**, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором при пониженной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 55,0^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [17]. Структуры **1** и **2** расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [18]. Катионная часть в структурах **1** и **2** частично разупорядочена. Кратности занятости позиций катионов цезия, калия, атомов азота катионов аммония и атомов кислорода сольватных молекул воды уточнялись при фиксированных тепловых параметрах. Атомы водорода не локализованы. Остаточная электронная плотность в **1** находится вблизи атомов вольфрама, а в **2** — вблизи разупорядоченных позиций атомов калия и, вероятно, вызвана большим поглощением кристаллов.

Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Inorganic Crystal Structure Database [19], депозитарные коды приведены в табл. 1. Основные длины связей и величины валентных углов приведены в табл. 2. Анализ межмолекулярных контактов и топологии упаковки молекулярных ионов в структурах **1** и **2** проводили при помощи комплекса программ TOPOS4.0 Professional [20].

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1** и **2**

Параметр	1	2
Формула	$H_{52,30}As_2Cs_{5,60}K_{4,40}Mo_3O_{90,15}S_4W_{18}$	$H_{72}As_3K_{6,35}N_{2,65}O_{95,70}S_4W_{21}$
Код CSD	420527	420526
Мол. масса	6286,65	6103,04
Температура, К	90,0(2)	100,0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2
a, b, c, Å	13,2534(5), 19,9574(8), 21,2921(8)	13,0067(3), 20,8752(5), 21,7441(5)
α , β , γ , град.	67,2100(10), 72,2620(10), 85,5020(10)	109,991(1), 95,991(1), 101,133(1)
V, Å ³	4940,3(3)	5350,0(2)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4,226	3,789
μ , мм ⁻¹	24,300	23,823
F(000)	5506	5388
Размеры кристалла, мм	0,19×0,09×0,02	0,32×0,04×0,05
Область сбора данных по θ , град.	1,22—25,00	1,62—27,50
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-23 \leq k \leq 23$, $-25 \leq l \leq 25$	$-16 \leq h \leq 11$, $-26 \leq k \leq 27$, $-28 \leq l \leq 27$
Измерено отражений	38260	47624
Независимых отражений	17196	24178
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	11958 ($R_{\text{int}} = 0,0416$)	18910 ($R_{\text{int}} = 0,0317$)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	1177	1432
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0758	0,0357
wR_2 (все отражения)	0,2044	0,0921
GOOF (все отражения)	1,048	1,025
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-6,958 / 11,385	-2,072 / 5,357

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Координация кластерными аквакомплексами $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W$) лакунарных тривакантных производных Кеггиновской структуры $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ и $[AsW_9O_{33}(AsOH)]^{7-}$ (генерирован *in situ* реакцией $As(OH)_3$ с координированным $[AsW_9O_{33}]^{9-}$) приводит к образованию комплексов $[(H_2AsW_9O_{33})_2\{Mo_3S_4(H_2O)_5\}]^{10-}$ и $[(H_2AsW_9O_{33})\{W_3S_4(H_2O)_5\}(HASW_9O_{33}(AsOH))]^{9-}$, выделенных в виде смешанных солей и, согласно PCA, имеющих состав $Cs_{5,6}K_{4,4}\{[Mo_3S_4(H_2O)_5\}(H_2AsW_9O_{33})_2\} \cdot 19,15H_2O$ (**1**) и $K_{6,35}(NH_4)_{2,65}[(H_2AsW_9O_{33})\{W_3S_4(H_2O)_5\} \times (HASW_9O_{33}(AsOH))] \cdot 23,7H_2O$ (**2**) соответственно. Атомы молибдена или вольфрама кластерного ядра $M_3S_4^{4+}$ имеют обычное октаэдрическое окружение (без учета связывания металл—металл). При этом два атома M координируют два атома μ_2 -S, атом μ_3 -S, две молекулы воды и атом кислорода ПОМ; оставшийся атом M координирует два атома μ_2 -S, атом μ_3 -S, молекулу воды и два атома кислорода другого аниона ПОМ. Таким образом, два аниона $[H_2AsW_9O_{33}]^{7-}$ в **1** выступают как бидентантно-мостиковый и бидентантно-циклический лиганды (рис. 1),

Т а б л и ц а 2

Длины связей, невалентных контактов (Å) и валентные углы (град.) в структуре 1 и 2

Параметр	1, M = Mo	2, M = W
M—M	2,695(3)—2,751(3)	2,6881(6)—2,7343(6)
M—S	2,279(7)—2,335(7)	2,295(3)—2,352(3)
M—O _{H₂O}	2,17(2)—2,23(2)	2,160(7)—2,200(7)
M—μ ₂ -O _{ПОМ}	2,072(18)—2,108(18)	2,078(7)—2,094(7)
As—O _{ОН}	—	1,788(9)
As—O _{ПОМ}	—	1,924(8); 1,967(7)
As—μ ₄ -O	1,764(18)—1,82(2)	1,779(8)—1,806(8)
W—μ ₄ -O _{As}	2,30(2)—2,39(2)	1,924(8)—2,381(8)
W—μ ₂ -O _W	1,830(19)—2,05(2)	1,852(8)—2,101(8)
W—μ ₂ -O _M	1,773(19)—1,80(2)	1,788(8)—1,792(7)
W—O _{term}	1,68(3)—1,82(2)	1,708(8)—1,800(8)
W—OH _{term}	1,91(2)—1,96(2)	1,930(8)—1,963(8)
S...S	3,200(10)—3,466(12)	3,354(4)—3,510(5)
W=O...O(H ₂)—M	2,665(2)—2,677(3)	2,610(10)—2,683(13)
W=O(H)...O(H ₂)—M	2,585(3)—2,686(3)	2,596(13)—2,609(10)
W=O...O(H)—W _{ПОМ}	3,100(4)	—
As—O _{ОН} ...O(H ₂) _{solv}	—	2,85(2)—3,05(3)
(H)O—As...O _{WOW}	—	3,339(9)
(H)O—As...O=W _{ПОМ}	—	3,136(7), 3,19(1)
W—μ ₄ -O—W	90,2(6)—94,1(7)	90,4(2)—94,8(3)
W—μ ₄ -O—As	116,5(10)—120,1(9); 133,0(10)—135,7(11)	115,7(3)—120,7(4); 132,3(4)—134,5(4)
W—μ ₂ -O—W	119,3(11)—122,3(13); 146,2(11)—154,8(14)	118,9(4)—122,4(4); 141,1(4)—157,7(4)
W—μ ₂ -O—M	148,1(12)—162,5(10)	149,1(4)—161,9(4)
O—As—O	97,0(9)—98,5(10)	97,3(3)—98,1(3)
O—As—OH	—	95,5(4); 97,9(4)

тогда как в **2** — анион $[\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{7-}$ координирован по бидентантно-мостиковому, а $[\text{HAsW}_9\text{O}_{33}(\text{AsOH})]^{6-}$ — по бидентантно-циклическому типу (рис. 2), причем координированные атомы кислорода ПОМ анионов в обеих структурах занимают *цис*-положение относительно атомов μ₃-S. В обеих структурах ПОМ анионы частично протонированы в положениях при терминальных атомах кислорода анионов ПОМ, о чем свидетельствуют удлиненные длины связей W—OH (1,91—1,96 Å) по сравнению с длинами связей W=O (1,68—1,82 Å, см. табл. 2). Длины связей M—O_{ПОМ} варьируют в узком интервале 2,07—2,10 Å и заметно короче длин связей между атомами M и атомами кислорода координированных молекул воды, которые находятся в пределах 2,16—2,23 Å. Расстояния M—M в кластерном ядре составляют 2,68—2,75 Å, причем расстояния W—W несколько короче, чем Mo—Mo (см. табл. 1). По данным КБСД [19] в производных M₃S₄⁴⁺, не содержащих мостиковых лигандов в кластерном ядре, расстояния M—M обычно превышают 2,7 Å, однако мостиковые лиганды, такие как карбоксилаты, обладают так называемым "стягивающим" эффектом [22]. В **1** и **2** наиболее короткие связи Mo—Mo (2,695(3) Å) и W—W (2,6881(6) Å) также реализуются между атомами металла, связанными мостиковыми фрагментами {H₂AsW₉O₃₃}.

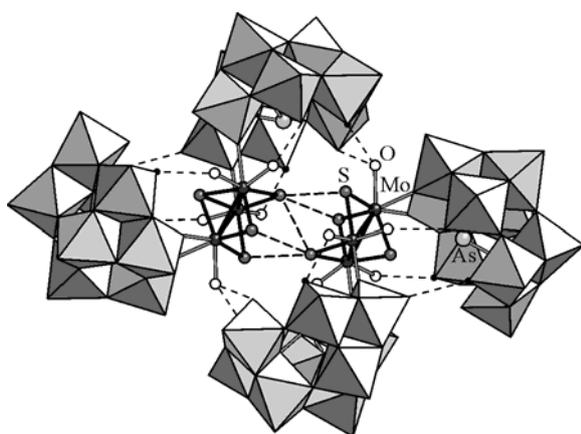


Рис. 1. Димер $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}]^{20-}$, построенный на специфических невалентных контактах S...S (жирные пунктирные линии), в структуре **1**.

Водородные связи показаны тонкими штриховыми линиями, черные шары в вершинах полиэдров показывают протонированные положения аниона ПОМ

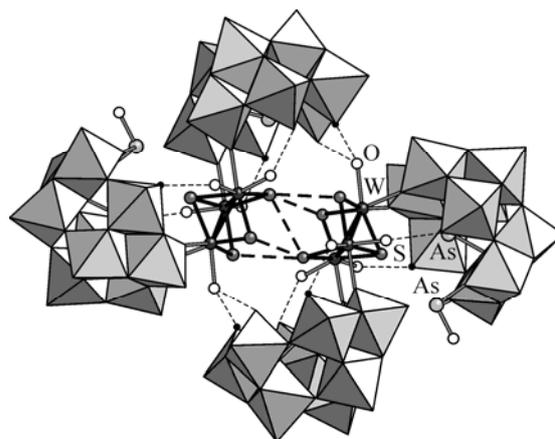


Рис. 2. Димер $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})\{\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{HASW}_9\text{O}_{33}\text{AsOH})]^{18-}$, построенный на специфических невалентных контактах S...S (пунктирные линии), в структуре **2**. Водородные связи показаны тонкими штриховыми линиями, черные шары в вершинах полиэдров показывают протонированные положения аниона ПОМ

Анионы $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}]^{10-}$ в **1** и $[(\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33})\{\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{HASW}_9\text{O}_{33}\times(\text{AsOH}))]^{9-}$ в **2** образуют димеры (см. рис. 1 и 2) за счет специфических невалентных взаимодействий между атомами серы [23], характеризующихся в **1** и **2** укороченными контактами S...S длиной 3,20—3,51 Å. Помимо контактов S...S в структуре **1** и **2** димеры связаны четырьмя водородными связями $\text{W}=\text{O}\dots\text{O}(\text{H}_2)-\text{M} (\times 2)$ и $\text{W}-\text{O}(\text{H})\dots\text{O}(\text{H}_2)-\text{M} (\times 2)$, реализующимися между молекулами воды и атомами кислорода соседних WO_6 -октаэдров анионов ПОМ. Интересно отметить, что протонирование анионов ПОМ в димерах **1** и **2** проходит по одним и тем же позициям (см. рис. 1 и 2).

В обеих структурах молекулы воды, координированные к кластерному остову $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$, участвуют также в образовании коротких внутримолекулярных водородных связей: двух — с оксогруппами ПОМ и двух — с гидроксогруппами ПОМ (см. табл. 2). Более длинная водородная связь ($\text{O}\dots\text{O}$ 3,100(4) Å) реализуется между атомами кислорода оксо- и гидроксогрупп двух ПОМ анионов в структуре **1**, координированных к одному и тому же кластерному ядру. В **2** образование такой водородной связи блокируется наличием экранирующей группировки AsOH^{2+} в соответствующей позиции. Расстояния между атомом мышьяка и ближайшими атомами кислорода соседнего фрагмента $\{\text{H}_2\text{AsW}_9\text{O}_{33}\}$ составляют 3,136(7)—3,339(9) Å. Атом кислорода гидроксогруппы при атоме мышьяка образует водородные связи с тремя атомами кислорода сольватных молекул воды (см. табл. 2), причем кратчайший контакт $\text{As}-\text{O}\dots\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,85(2) Å, возможно, и указывает на положение нелокализованного из разностного синтеза атома водорода.

В обеих структурах димеры упакованы по искаженному мотиву ОЦК, катионы щелочных металлов, аммония и сольватные молекулы воды находятся в пустотах упаковки крупных структурных фрагментов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-90109 и 09-03-93105.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lon D.L., Burkholder E., Cronin L. // Chem. Soc. Rev. – 2007. – **36**. – P. 105 – 121.
2. Polyoxometalates Chemistry for Nano Composite Design. / Eds. T. Yamase, M.T. Pope – N. Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. – P. 1 – 127.
3. Contant R., Hervé G. // Rev. Inorg. Chem. – 2002. – **22**. – P. 63 – 111.

4. Kortz U., Hussein F., Reicke M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – **44**. – P. 3773 – 3777.
5. Shibahara T. // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – **123**. – P. 73 – 147.
6. Coucouvanis D., Toupadakis A., Hadjikyriacou A. // *Inorg. Chem.* – 1988. – **27**. – P. 3272 – 3273.
7. Secheresse F., Dolbecq A., Mialane P. et al. // *C.R. Chimie.* – 2005. – **8**. – P. 1927 – 1938.
8. Akashi H., Shibahara T., Kuroya H. // *Polyhedron.* – 1990. – **9**. – P. 1671 – 1676.
9. Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al. // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 1189 – 1190.
10. Изарова Н.В., Соколов М.Н., Кадо Э. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2004. – **53**. – С. 1503 – 1506.
11. Duval S., Pilette M.-A., Marrot J. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – **14**. – P. 3457 – 3466.
12. Sokolov M.N., Fedin V.P., Sykes A.G. // *Compr. Coord. Chem.* – 2003. – **3**. – P. 761 – 824.
13. Hernandez-Molina R., Sokolov M.N., Sykes A.G. // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – **34**. – P. 223 – 230.
14. Sokolov M.N., Coichev N., Moya H. et al. // *Dalton Trans.* – 1997. – P. 1863 – 1869.
15. Tourne C., Revel A., Tourne G. et al. // *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C.* – 1973. – **277**. – P. 643 – 645.
16. Sokolov M.N., Fedin V.P., Virovets A.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1998. – **269**. – P. 292 – 296.
17. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
18. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. (2003) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
19. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
20. *Inorganic Crystal Structure Database.* Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany.
21. Blatov V.A. // *Cryst. Comp. Newsletter* – 2006. – **7**. – P. 4 – 38.
(<http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>)
22. Tang Y.-H., Qin Y.-Y., Wu L. et al. // *Polyhedron.* – 2001. – **20**. – P. 2911 – 2916.
23. Вировец А.В., Подберезская Н.В. // *Журн. структур. химии.* – 1993. – **34**. – С. 150 – 167.