

УДК 541.49:548.736:542.952.6

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА  $[ZnL^1Cl_2]$ , ГДЕ  $L^1$  = ПИРАЗОЛИЛХИНОЛИН — ПРОИЗВОДНОЕ МОНОТЕРПЕНОИДА (+)-3-КАРЕНА**© 2010 С.В. Ларионов<sup>1\*</sup>, З.А. Савельева<sup>1</sup>, Р.Ф. Клевцова<sup>1</sup>, Л.А. Глинская<sup>1</sup>, Е.М. Усков<sup>1</sup>, С.А. Попов<sup>2</sup>, А.В. Ткачѳв<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 15 мая 2009 г.

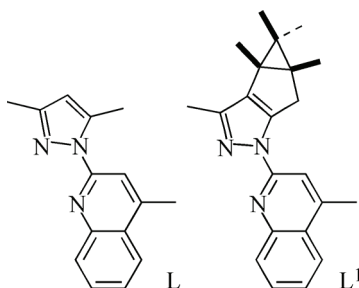
Получен оптически-активный комплекс  $[ZnL^1Cl_2]$  (I), где  $L^1$  = пиразолилхинолин — производное монотерпеноида (+)-3-карена. Выращены монокристаллы соединения I и по дифракционным рентгеновским данным (дифрактометр X8 APEX,  $MoK_{\alpha}$ -излучение, 3031  $F_{hkl}$ ) определена его кристаллическая структура. Кристаллы I моноклинные, размеры элементарной ячейки:  $a = 8,4189(10)$ ,  $b = 12,7194(11)$ ,  $c = 9,7652(12)$  Å,  $\beta = 111,318(3)^\circ$ ,  $V = 974,14(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_x = 1,499$  г/см<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1$ . Структура комплекса I построена из дискретных одноядерных молекул. При координации атомов Cl и двух атомов N бидентатного циклообразующего лиганда  $L^1$  у Zn образуется искаженный тетраэдрический полиэдр  $Cl_2N_2$ . В молекуле комплекса фрагмент, состоящий из пятичленных пиразольного и хелатного циклов, пятичленного карбоцикла, а также двух шестичленных циклов хинолина, имеет практически плоское строение. Комплекс I в твердой фазе обладает яркой белой фотолюминесценцией при 300 К и  $\lambda_{возб} = 365$  нм в области 400—700 нм с  $\lambda_{max} = 490$  нм.

**Ключевые слова:** синтез, комплекс Zn(II), кристаллическая и молекулярная структура, терпеноиды, хиральность, фотолюминесценция.

При синтезе и исследовании структуры новых координационных соединений, имеющих перспективные функциональные свойства, большое внимание уделяется получению комплексов, проявляющих люминесценцию. Предметом многочисленных исследований являются люминесцирующие комплексы лантаноидов [1—3], алюминия [4] и платиновых металлов [5]. В связи с поиском хемосенсоров на ионы  $Zn^{2+}$  при синтезе люминесцирующих координационных соединений значительный интерес вызывают комплексы Zn(II) [6, 7]. В число органических лигандов, образующих с ионами  $Zn^{2+}$  люминесцирующие комплексы, входят реагенты, имеющие фрагменты различных азотистых гетероциклов — пиридина [8, 9], хинолина [10, 11], бензимидазола [12, 13]. В работе [14] для синтеза комплекса Zn(II) использовали реагент, включающий фрагменты как пиразола, так и бензимидазола. Мы получили комплекс Zn(II) с ахиральным 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-4-метилхинолином (L) состава  $ZnLCl_2$ , обладающий при 300 К яркой фотолюминесценцией (ФЛМ) в синей области спектра [15], а также исследовали его структуру методом РСА. Этот результат послужил стимулом для получения люминесцирующего комплекса Zn(II) с хиральным лигандом, имеющим, как и L, фрагменты пиразола и хинолина.

\* E-mail: lar@niic.nsc.ru

Цель данной работы — синтез, изучение кристаллической и молекулярной структуры, а также люминесцентных свойств комплекса  $ZnCl_2$  с хиральным (3*bS*, 4*aR*)-3,4,4-триметил-1-(4-метилхинолин-2-ил)-3*b*,4,4*a*,5-тетрагидро-1*H*-циклопропа[3,4]циклопента[1,2-*c*]пиразолом ( $L^1$ ) — производным природного монотерпеноида (+)-3-карена.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент  $L^1$  получили по методике [16],  $[\alpha]^{21} + 323$  (с 2,15,  $CHCl_3$ ). Для синтеза комплекса использовали  $ZnCl_2$  квалификации ЧДА, EtOH — ректификат,  $CH_2Cl_2$  квалификации ХЧ.

**Синтез дихлоро{(3*bS*, 4*aR*)-3,4,4-триметил-1-(4-метилхинолин-2-ил)-3*b*,4,4*a*,5-тетрагидро-1*H*-циклопропа[3,4]циклопента[1,2-*c*]пиразол}цинка(II),  $[ZnL^1Cl_2]$  (I).** К раствору 0,027 г (0,2 ммоль)  $ZnCl_2$  в 4 мл EtOH добавляли раствор 0,060 г (0,2 ммоль)  $L^1$  в смеси 3 мл EtOH и 6 мл  $CH_2Cl_2$ . Через ~1 ч начал выпадать белый осадок. Смесь оставляли на ночь. На следующий день растворитель отгоняли потоком воздуха до минимального объема, осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали EtOH, сушили на воздухе. Выход 0,060 г (68 %),  $[\alpha]_{589}^{25} + 52,8$  (с 0,5,  $CH_2Cl_2$ ). Найдено, %: С 54,5, Н 4,9, N 9,4, Cl 16,7. Для  $C_{20}H_{21}N_3Cl_2Zn$  вычислено, %: С 54,6, Н 4,8, N 9,6, Cl 16,3. Монокристалл комплекса I для РСА отобрали из осадка, полученного при синтезе.

Микроанализы выполнены на анализаторах Hewlett Packard 185 и Carlo Erba 1106. Спектры ФЛМ снимали на спектрометре СДЛ-1. Для возбуждения ФЛМ применяли ртутную лампу типа ДРШ-250 с фильтром на 365 нм. Спектры записывали с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62 при 300 К в стандартных условиях. Образцы готовили в виде таблеток одинаковой площади, используя поликристаллы  $L^1$  и I.

Для РСА соединения I параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов измеряли при низкой температуре (150 К) на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оснащенный двухкоординатным детектором, по стандартной методике ( $MoK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновского дифракционного эксперимента и уточнения структуры I приведены в табл. 1. Пространственная группа кристалла соединения I выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, подкрепленного проведенными расчетами. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [17]. Положения атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Окончательные значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 724112) и могут быть получены у авторов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии  $ZnCl_2$  с хиральным азотистым гетероциклом  $L^1$  в смешанном растворителе EtOH— $CH_2Cl_2$  при мольном соотношении  $Zn:L^1 = 1:1$  ( $c_{Zn} \sim 0,015$  моль/л) выделено оптически активное правоповорачивающее координационное соединение I состава  $ZnL^1Cl_2$ .

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры комплекса I

Эмпирическая формула	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Zn
Молекулярная масса	439,67
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β, град.	8,4189(10), 12,7194(11), 9,7652(12); 111,318(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	974,14(19)
<i>Z</i> ; ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	2; 1,499
μ, мм <sup>-1</sup>	1,543
Размеры кристалла, мм	0,42×0,11×0,08
Область сканирования, θ, град.	2,24 — 25,00
Число измерен. / независ. отражений	6262 / 3031
<i>R</i> (int)	0,0436
Число отражений с <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2552
Число уточняемых параметров	260
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	0,975
<i>R</i> -фактор, <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0379; 0,0598
<i>R</i> -фактор (по всем <i>I</i> <sub><i>hkl</i></sub> )	
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0512; 0,0633
Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å <sup>3</sup>	0,463 / -0,331
Абсолютный структурный параметр	0,029(15)

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния *d* (Å) и валентные углы ω (град.) в структуре комплекса I

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Zn(1)—N(2)	2,040(4)	C(1)—C(2)	1,408(6)	C(11)—C(12)	1,370(6)
Zn(1)—N(1)	2,067(4)	C(2)—C(3)	1,372(6)	C(11)—C(14)	1,479(6)
Zn(1)—Cl(2)	2,185(1)	C(3)—C(4)	1,431(7)	C(12)—C(13)	1,408(7)
Zn(1)—Cl(1)	2,229(1)	C(3)—C(10)	1,479(6)	C(12)—C(16)	1,485(6)
N(1)—C(1)	1,312(6)	C(4)—C(5)	1,414(7)	C(13)—C(20)	1,493(7)
N(1)—C(5)	1,388(5)	C(4)—C(9)	1,417(6)	C(14)—C(15)	1,549(6)
N(2)—C(13)	1,331(6)	C(5)—C(6)	1,407(7)	C(15)—C(17)	1,511(6)
N(2)—N(3)	1,377(6)	C(6)—C(7)	1,365(6)	C(15)—C(16)	1,542(6)
N(3)—C(11)	1,375(6)	C(7)—C(8)	1,399(7)	C(16)—C(17)	1,529(6)
N(3)—C(1)	1,407(5)	C(8)—C(9)	1,348(6)	C(17)—C(18)	1,506(7)
				C(17)—C(19)	1,524(6)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N(2)—Zn(1)—N(1)	79,3(1)	C(5)—N(1)—Zn(1)	126,6(4)	N(3)—C(1)—C(2)	121,2(5)
N(2)—Zn(1)—Cl(2)	119,0(1)	C(13)—N(2)—N(3)	107,5(4)	N(1)—C(5)—C(6)	118,1(5)
N(1)—Zn(1)—Cl(2)	118,8(1)	C(13)—N(2)—Zn(1)	141,3(4)	N(1)—C(5)—C(4)	121,4(5)
N(2)—Zn(1)—Cl(1)	109,4(1)	N(3)—N(2)—Zn(1)	110,8(3)	N(3)—C(11)—C(14)	137,9(4)
N(1)—Zn(1)—Cl(1)	105,0(1)	C(11)—N(3)—N(2)	109,5(4)	C(11)—C(12)—C(13)	107,1(4)
Cl(2)—Zn(1)—Cl(1)	118,48(5)	C(11)—N(3)—C(1)	131,6(5)	C(11)—C(12)—C(16)	110,6(4)
C(1)—N(1)—C(5)	118,1(4)	N(2)—N(3)—C(1)	118,9(5)	C(13)—C(12)—C(16)	142,0(4)
C(1)—N(1)—Zn(1)	114,5(3)	N(1)—C(1)—N(3)	114,6(5)	N(2)—C(13)—C(12)	109,1(5)
		N(1)—C(1)—C(2)	124,2(4)	N(2)—C(13)—C(20)	120,9(5)

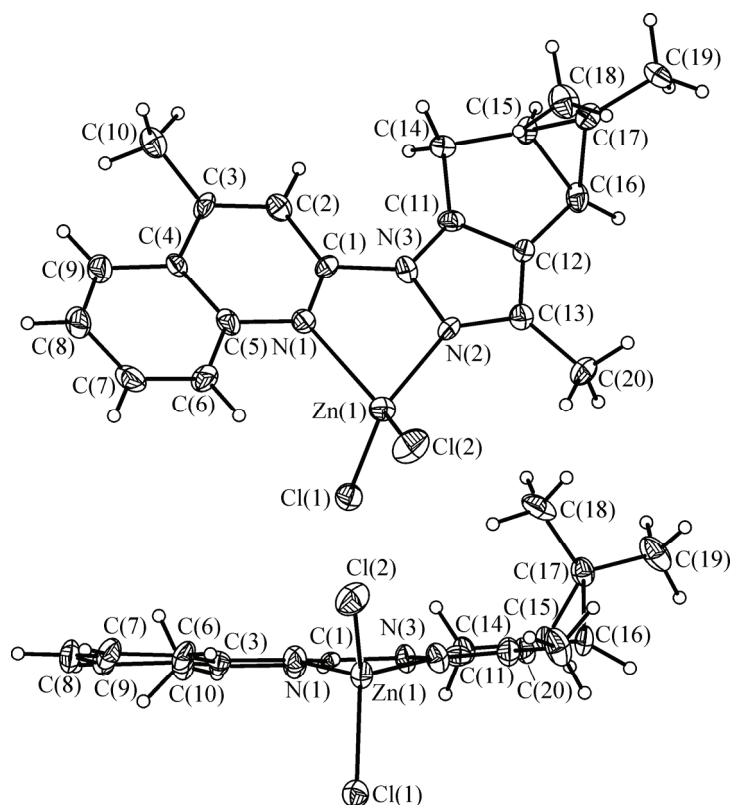


Рис. 1. Строение ацентричной молекулы комплекса I в двух проекциях с нумерацией неводородных атомов. Термические эллипсоиды показаны на уровне 50%-й вероятности

Кристаллическая структура I построена из дискретных одноядерных ацентричных молекул. Строение молекулы в двух проекциях показано на рис. 1. В результате координации к иону  $Zn^{2+}$  двух атомов N бидентатного циклообразующего лиганда  $L^1$  замыкается пятичленный хелатный цикл  $ZnN_3C$ . Расстояния  $Zn-N$  (2,040(4) и 2,067(4) Å) различаются незначительно. Более короткой является связь атома Zn с атомом N пиразольного фрагмента. В координационную сферу атома Zn входят также два атома Cl с близкими расстояниями  $Zn-Cl$ , равными 2,185(1) и 2,229(1) Å. В результате образуется координационный узел  $ZnCl_2N_2$ . Полиэдр  $Cl_2N_2$  имеет форму искаженного тетраэдра: величины валентных углов при атоме Zn изменяются в пределах 79,30—118,48°, их среднее значение равно 108,36°. Аналогичный полиэдр имеется в молекуле соединения  $ZnLCl_2$  (II), содержащего ахиральный L [15]. Длины связей в координационном узле хирального I близки к таковым для соединения II [15].

В молекуле комплекса I фрагмент из пяти циклов, состоящий из пятичленных пиразольного и хелатного циклов, пятичленного карбоцикла, а также двух шестичленных циклов хинолина, имеет практически плоское строение. Отклонение от среднеквадратичной плоскости всех атомов этих циклов составляет 0,094(4) Å. Атомы Cl(1) и Cl(2) отклоняются по разные стороны от этой плоскости на 2,457(4) и 1,158(4) Å соответственно. Среднее отклонение атомов циклов хинолина от плоскости этих циклов равно 0,022(4) Å. Плоскость пятичленного карбоцикла (среднее отклонение его атомов равно 0,004(3) Å) составляет угол 113,4(3)° с примыкающим к ней посредством общих ребер C(15)—C(16) диметилциклопропановым фрагментом.

Межмолекулярные расстояния в кристаллической структуре I находятся в пределах ван-дер-ваальсовых взаимодействий и слабых водородных связей  $Cl\dots H-C$ . С учетом выявленных контактов рассмотрена упаковка молекул в кристаллической структуре на плоскость (010), представленная на рис. 2, а. Молекулы в структуре размножены двойными винтовыми осями  $2_1$ , их плоские фрагменты расположены под углом 9,5°, т.е. приблизительно параллельно друг

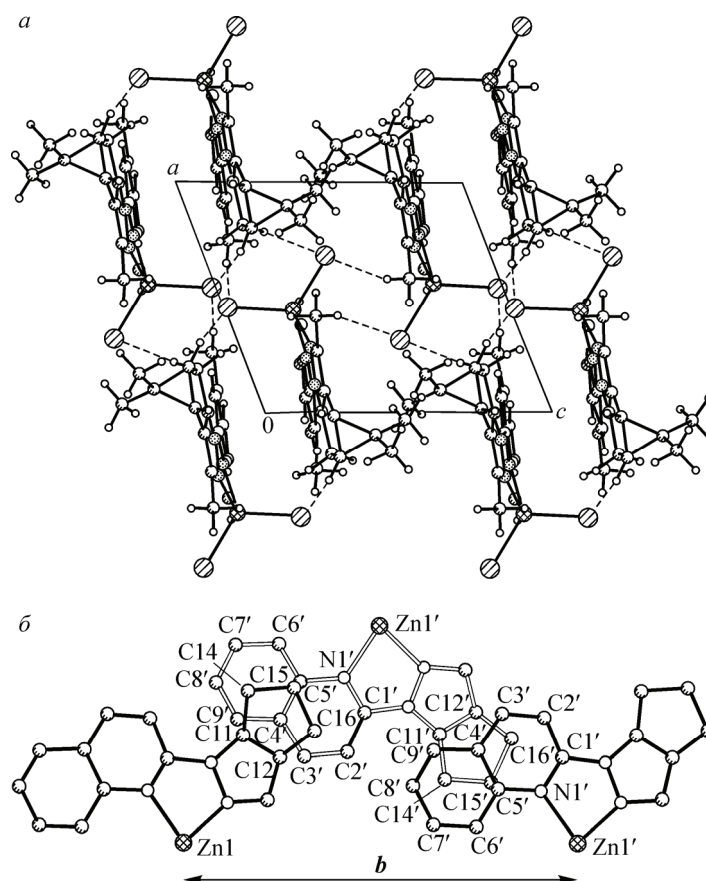


Рис. 2. Упаковка молекул в структуре I в проекции на плоскость (010) — *a* (штриховыми линиями показаны водородные связи  $C1...H-C$ ); перекрытие хинолиновых циклов с пятичленными карбоциклами соседних молекул — *б*

другу. Среднее межплоскостное расстояние ( $d$ ) между плоскими фрагментами молекул, которые размножены осями  $2_1$ , расположенными в вершинах элементарной ячейки, равно  $\sim 3,70 \text{ \AA}$ . Те же фрагменты молекул около осей  $2_1$  при  $z = 0,5$  находятся на расстоянии  $\sim 6,0 \text{ \AA}$ . Именно в этом межплоскостном пространстве расположены диметилциклопропановые фрагменты  $L^1$ .

Для молекул, расположенных на расстоянии  $d \sim 3,70 \text{ \AA}$ , имеется возможность перекрытия некоторых циклов плоских фрагментов и возникновения между ними  $\pi-\pi$ -взаимодействия. Анализ такой возможности показал, что перекрываются циклы хинолина и пятичленные карбоциклы соседних молекул (см. рис. 2, б). Однако величина  $d$  ( $\sim 3,70 \text{ \AA}$ ), значительно превышающая оптимальное расстояние для  $\pi-\pi$ -взаимодействия [ 18, 19 ], а также нарушение параллельности циклов свидетельствуют о вероятном лишь очень слабом  $\pi-\pi$ -взаимодействии. Дополнительно можно говорить о наличии контактов  $C(9)...C(11)$   $3,397(7)$ ,  $C(4)...C(11)$   $3,663(8)$  и  $C(4)...C(12)$   $3,676(7) \text{ \AA}$ .

Сопоставление кристаллических структур I и II [ 15 ] показало, что разница в строении  $L$  и  $L^1$  (наличие в  $L^1$  пятичленного карбоцикла и диметилциклопропанового цикла) существенно изменяет структуру I по сравнению со структурой комплекса II. Во-первых, структура I становится более "рыхлой" за счет выступающих из плоских фрагментов молекул диметилциклопропановых циклов (для II  $\rho = 1,605 \text{ г/см}^3$  против  $1,499 \text{ г/см}^3$  для I). Следствием этого является увеличение минимального расстояния  $Zn...Zn$ : оно равно  $7,169(2) \text{ \AA}$  в структуре II и  $7,994(2) \text{ \AA}$  в I. Во-вторых, наблюдается различие в расположении молекул лигандов: в структуре II плоские молекулы  $L$  распределены равномерно с одинаковыми межплоскостными расстояниями



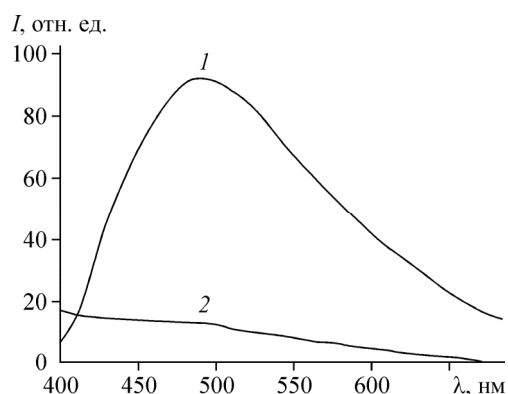


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции соединений при 300 К и  $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм: 1 —  $[\text{ZnL}^1\text{Cl}_2]$ , 2 —  $\text{L}^1$

( $d \sim 3,5 \text{ \AA}$ ), а в структуре нового комплекса I расстояния между плоскими фрагментами молекул  $\text{L}^1$  существенно отличаются, причем они значительно превышают  $d$  в II.

Реагент  $\text{L}^1$  обладает сравнительно слабой ФЛМ в области спектра 400—700 нм (рис. 3). В области длин волн  $\lambda = 450$ —550 нм наблюдается слабо выраженный максимум. В отличие от  $\text{L}^1$  комплекс I обладает яркой ФЛМ в широкой области спектра 400—

700 нм с  $\lambda_{\text{max}} = 490$  нм (см. рис. 3). Ширина полосы на 1/2 высоты равна 160 нм. Интенсивность ( $I$ ) голубой компоненты спектра при  $\lambda = 450$  нм составляет  $\approx 76\%$ ,  $I$  зеленой компоненты при  $\lambda = 520$  нм составляет  $\approx 90\%$ , а  $I$  красной компоненты при  $\lambda = 607$  нм — около 42 % от  $I$  спектра при  $\lambda_{\text{max}}$ . Излучение комплекса I воспринимается как источник света с белым свечением. Этот факт очень интересен, так как число известных комплексов  $\text{Zn(II)}$ , обладающих белым свечением, незначительно. Так, большое внимание привлек хелат  $\text{Zn(II)}$  с 2-(2-гидроксифенил)бензотиазолом [20, 21], обладающий белой электролюминесценцией и зеленовато-белой ФЛМ ( $\lambda_{\text{max}} = 524$  нм).

Важную роль в проявлении ФЛМ комплексами I и II играет наличие в лигандах фрагментов хинолина [10, 11, 22, 23]. Этот фрагмент является эффективным флуорофором [23]. Авторы [23] полагают, что образование хелатного цикла при комплексообразовании иона  $\text{Zn}^{2+}$  с лигандом, имеющим хинолиновый фрагмент, способствует усилению ФЛМ, так как при образовании связи  $\text{Zn-N}$  свободная электронная пара атома N теряет возможность взаимодействовать с  $\pi$ -системой лиганда. Такое взаимодействие обычно тушит люминесценцию.

Сравнение  $I$  ФЛМ комплекса I при  $\lambda_{\text{max}} = 490$  нм с  $I$  лиганда  $\text{L}^1$  при  $\lambda = 490$  нм показало, что  $I$  ФЛМ комплекса I выше примерно в 7,4 раза. Интересно, что положение максимумов в спектре ФЛМ лиганда  $\text{L}^1$  и комплекса I близкое. В случае L и комплекса II при комплексообразовании наблюдается сильный гипсохромный сдвиг полосы в спектре ФЛМ [15]. Следует отметить, что  $I$  ФЛМ комплекса I при  $\lambda_{\text{max}} = 490$  нм примерно в 2 раза выше, чем  $I$  ФЛМ комплекса II при  $\lambda_{\text{max}} = 403$  нм.

Большое отличие в характере спектров ФЛМ комплексов I и II можно объяснить разницей в строении  $\text{L}^1$  и L, а также различием в кристаллических структурах комплексов. В составе хирального  $\text{L}^1$ , по сравнению с L, имеются два дополнительных карбоцикла. В структуре I хелатный цикл и четыре пятичленных и шестичленных цикла образуют практически плоский "жесткий" фрагмент большего размера, чем в структуре II (хелатный цикл, два шестичленных цикла и один пятичленный цикл). Это способствует батохромному сдвигу полосы в спектре ФЛМ комплекса I по сравнению со спектром комплекса II. Более "рыхлая" кристаллическая структура оптически активного комплекса I способствует меньшему взаимодействию молекул, и, следовательно, повышению интенсивности ФЛМ за счет ослабления процессов тушения ФЛМ.

Проявление яркой белой ФЛМ оптически активным комплексом I стимулирует продолжение работы по синтезу, исследованию структуры и свойств комплексов  $\text{Zn(II)}$  с другими хиральными производными природных терпеноидов.

Авторы благодарят Д.Ю. Наумова за проведение рентгеноструктурного эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang K.Z., Li L.J., Liu W.M. et al. // Mater. Res. Bull. — 1996. — 31. — P. 3993.
2. De Sa J.F., Malta O.L., de Mello Donega C. et al. // Coord. Chem. Rev. — 2000. — 196. — P.165.
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. химии. — 2005. — 74. — С. 1193. [Russ. Chem. Rev. — 2005. — 74. — P. 1089 (Engl. Transl.)].

4. Fujii A., Ohmori Y., Morishima C. et al. // *Synth. Metals.* – 1995. – **71**. – P. 2015.
5. Richter M.M. // *Chem. Rev.* – 2004. – **104**. – P. 3003.
6. Lim N.C., Freaake H.C., Brückner C. // *Chem. Eur. J.* – 2005. – **11**. – P. 38.
7. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др. // *Координац. химия.* – 2006. – **32**. – P. 894. [Russ. J. *Coord. Chem.* – 2006. – **32**. – P. 858 (Engl. Transl.)].
8. Lui S.-F., Wu Q., Schmider H. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – **122**. – P. 3671.
9. Ghedini M., La Deda M., Aiello I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – **357**. – P. 33.
10. Amendola V., Fernandes Y.D., Mangano C. et al. // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 4340.
11. Mikata Y., Yamanaka A., Yamashita A., Yano S. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 7295.
12. Кузнецова Л.И., Бурлов А.С., Волобушко Н.В. и др. // *Журн. общ. химии.* – 1998. – **68**. – С. 1338. [J. *Gen. Chem. USSR.* – 1998. – **68**. – P. 1277 (Engl. Transl.)].
13. Burlov A.S., Kharisov B.I., Blanco L.M. et al. // *Rev. Soc. Chem. Mexico.* – 1999. – **43**. – P. 143.
14. Zhu A.-X., Zhang J.-P., Lin Y.-Y., Chen X.-M. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**. – P. 7389.
15. Савельева З.А., Попов С.А., Клевцова Р.Ф. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2009. – № 9. – С. 1780.
16. Popov S.A., Shakirov M.M., Tkachev A.V., De Kimpe N. // *Tetrahedron.* – 1997. – **53**. – P. 17735.
17. Sheldrick G.M., SHELX-97, Release 97-2. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1998.
18. Hunter C.A., Sanders I.K.V. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – **112**. – P. 5525.
19. Yaniak C. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – P. 3885.
20. Sano T., Nishio Y., Hamada Y. et al. // *J. Mater. Chem.* – 2000. – **10**. – P. 157.
21. Yu G., Yin S., Shuai Z., Zhu D. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – **125**. – P. 14816.
22. Popovych O., Rogers L.B. // *Spectrochim. Acta.* – 1959. – **15**. – P. 584.
23. Williams N.J., Gan W., Reibenspies J.H., Hancock R.D. // *Inorg. Chem.* – 2009. – **48**. – P. 1407.