

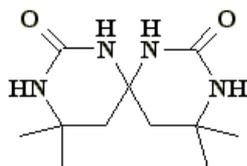
УДК 548.736: 546.47:54.057

Е.Е.Нетреба

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА НИТРАТА КАДМИЯ С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

Впервые синтезирован координационный металлополимер $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ (I) и проведен его рентгеноструктурный анализ. Кристаллы триклинные: пр.гр. $P1$, $a = 8.9967(4)$, $b = 9.6011(4)$, $c = 12.5131(7)$ Å, $\alpha = 76.307(4)$, $\beta = 73.465(5)$, $\gamma = 63.310(5)^\circ$, $V = 918.26(8)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 1.79$ г/см³, $Z = 2$. Ион кадмия координирован атомами кислорода O(1) и O(1)ⁱ двух молекул спирокарбона (Sk), связанных между собой операцией симметрии [i : $1-x, -y, -z$], атомом кислорода O(2)ⁱⁱ и третьей молекулы Sk, связанной с опорной операцией симметрии [ii : $-x, -y -z$], молекулой воды, бидентантным и монодентантным нитрат-анионами. Координационное число кадмия равно 7. Координационный полиэдр — искаженная пентагональная бипирамида.

ВВЕДЕНИЕ. Координационные соединения с лигандами класса циклических спиробисмочевин относятся к малоизученным веществам. Одним из таких лигандов является 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон (Sk):



Данный лиганд как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкой токсичностью ($\text{LD}_{50} = 3000$ мг/кг) [1], мембранотропностью [2], способностью проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека [3]. Он способствует также повышению количества белка и снижению крахмалистости в зерне овса [4]. В работе [5] доказана эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллусообразования у форзиции европейской и корнеобразования — у чубушника вечнозеленого. В [6] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

Ранее нами был получен и описан координационный полимер $\{[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ [7]. Поэтому синтез и изучение координационных соединений данного лиганда как жесткого основания Льюиса может пояснить химизм взаимодействия его с ионами металлов одной подгруппы.

© Е.Е.Нетреба, 2013

Цель настоящей работы — получение координационного соединения нитрата кадмия как мягкой кислоты Льюиса с молекулами спирокарбона и воды — $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ (I) и определение его структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения соединения I использовали $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Sk, полученный по методике [8], и ацетон (ос.ч.). Для этого нитрат кадмия растворяли в небольшом объеме ацетона, затем вносили небольшими порциями спирокарбон и 5–10 мин перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения лиганда. Полученный раствор фильтровали, укрупнили и выдерживали несколько часов до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 56 %.

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$. Найдено, %: С 26.68; Н 4.21; N 16.89. Вычислено, % С 26.71; Н 4.48; N 16.99.

ИК-спектры исходных реагентов и синтезированного координационного металлополимера I получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре Spectrum one (Perkin Elmer) в области 400—4000 см⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ проводили следующим образом. Экспериментальный материал для монокристалла I получали на автоматическом четырехкрупном дифрактометре Xcalibur 3. Структуру расшифровывали прямым ме-

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры соединений I

Параметры	Значения	Параметры	Значения
Эмпирическая формула	$C_{11}H_{22}N_6O_9Cd$	$F(000)$	500
M	494.75	Размер кристалла, мм	$0.06 \times 0.34 \times 0.42$
Температура съемки, К	293(2)	Область углов θ , град	3.12–32.28
Излучение (λ , Å)	MoK_{α} (0.71073)	$2\theta_{max}$, град	64.56
Сингония	Триклинная	Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13; -14 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Пр.гр.	$P\bar{1}$	Число измеренных рефлексов	11743
Характеристики ячейки:		Число независимых рефлексов	5973 ($R_{int} = 0.0271$)
a, b, c , Å	8.9967(4); 9.6011(4); 12.5131(7)	Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	5154
α, β, γ , град	76.307(4); 73.465(5); 63.310(5)	Число уточняемых переменных	249
V , Å ³	918.26(8)	R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0335, wR_2 = 0.0779$
Z	2	R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0842$
$\rho_{выч}$, г/см ³	1.789	GOOF по F^2	1.066
$\mu(MoK_{\alpha})$, мм ⁻¹	1.248	$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$, eÅ ⁻³	1.215 и -0.734

тодом по комплексу программ SHELX-97 [9]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли по модели наездника с $U_{изо} = nU_{экр}$ несущего атома ($n = 1.5$ — для воды и метильных групп, $n = 1.2$ — для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2 .

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 903387; или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В ИК-спектрах соединения I и молекул Sk регистрируются полосы (представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2)

При сравнении валентных колебаний $\nu(C=O)$, амид I) лиганда и соединения I наблюдается смещение на 23 см^{-1} в дальнюю область из-за ко-

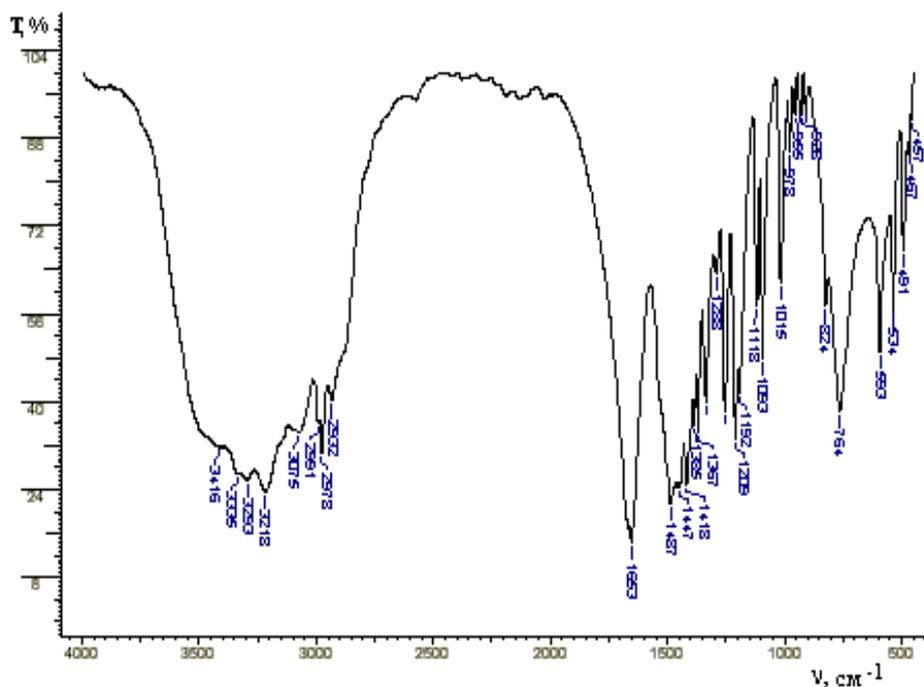


Рис. 1. ИК-спектр лиганда Sk (в таблетке KBr).

ординирования молекулы Sk и расщепление синглета $C=O$ в полученном соединении I, что возможно при неэквивалентном координировании трех молекул спирокарбона. Также происходит смещение в ближнюю область $\nu_s(N-H)$, $\nu_{as}(N-H)$ с $3335, 3293, 3218$ до 3467 см^{-1} , что характерно для аминогрупп при координированном кар-

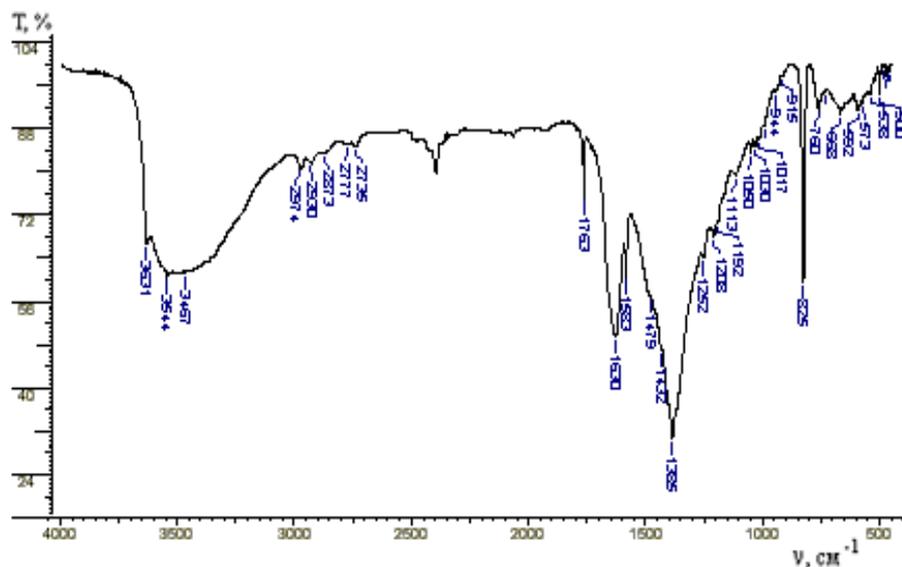


Рис. 2. ИК-спектр координационного соединения I (в таблетке KBr).

бониле мочевиного фрагмента [10]. В ИК-спектре соединения I (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения при 3631, 3544 и при 1583 cm^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям координированной воды, а также набор полос поглощения гетероциклических колец спирокарбона. Отметим, что свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе D_{3h} , имеет четыре различные основные колебательные частоты: симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050\text{--}1060 \text{ cm}^{-1}$, не-

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа ИК-спектров лиганда Sk и полученного соединения I

Отнесение поглощения	Sk, cm^{-1}	Отнесение поглощения	I, cm^{-1}
$\nu_s(\text{HOH})$	3416	$\nu_s(\text{HOH})$	3631, 3544
$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3335, 3293, 3218	$\nu_{s+as}(\text{NH})$	3467
$\nu_s(-\text{CH}_2-)$	3075	$\nu_s(\text{Me})$	2974
$\nu_{as}(\text{Me})$	2991	$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2930
$\nu_s(\text{Me})$	2978	$\nu(\text{C=O}, \text{амид I})$	1763, 1630
$\nu_{as}(-\text{CH}_2-)$	2932	$\delta(\text{HOH})$	1583 [10]
$\nu(\text{C=O}, \text{амид I})$	1653	$\delta(\text{NH})$	1479
$\delta(\text{NH})$	1487	$\nu_{as}(\text{NO}_2)$ монодентатный	1432
$\delta_s(-\text{CH}_2-)$	1447	$\nu_{as}(\text{N=O})$	1385 [11–13]
$\nu(\text{C-N})$	1418	$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)+\nu_3(\text{E}^-, \text{NO}_3^-)$	1252 [11–13]
$\delta_s(\text{CMe}_2)$	1385, 1367, 1335	$\delta(\text{C}_{\text{spiro}}+\text{C}_{\text{четврт}})$	1192, 1208
$\nu(\text{CO})+\nu(\text{NH})+\delta(\text{NH})$ (амид-III)	1288	$\delta(\text{NH})$	1113
$\omega(-\text{CH}_2-)+\tau(-\text{CH}_2-)$	1254	$\nu_s(\text{N=O})$	1050
$\delta(\text{C}_{\text{spiro}}+\text{C}_{\text{четврт}})$	1209, 1192	$\nu_s(\text{NO}_2)$ бидентатный	1030
$\delta(\text{NH})$	1118	$\delta(\text{NH})$	1017
$\delta(\text{колец})$	1093	$\gamma(\text{колец}) + \text{внеплоскостные колебания } \delta(-\text{CH}-) \text{ колец} + \rho(\text{CH}_2)$	915, 944, 993
$\delta(\text{NH})$	1015	$\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{NO}_3^-)$	825
$\gamma(\text{колец})+\text{внеплоскостные колебания } \delta(-\text{CH}-) \text{ колец} + \rho(\text{CH}_2)$	978, 955, 928, 908	$\omega(\text{NH})$	760
$\rho(\text{Me})$	824	$\omega(\text{Cd}\leftarrow\text{O})$	732
$\omega(\text{NH})$	764	$\rho(\text{Cd}\leftarrow\text{OH}_2)$	668 [11, 12]
$\delta(\text{амид III})$	593	$\delta(\text{амид III})$	591
$\pi(\text{C=O}, \text{выход из плоскости цикла})$	534	$\nu_{s+as}(\text{Cd}\leftarrow\text{O-C})$	518, 538, 573
$\delta(\text{C-N-C})$	491	$\delta(\text{C-N-C})$	500
$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	467, 457	$\delta_\gamma(\text{скелетные колебания колец})$	458, 470, 483, 493

симметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{--}840$ и $\sim 710\text{--}730\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре обычно активны только три частоты: $\nu_e(\text{NO})$ и две $\delta(\text{NO}_3^-)$ [13]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до C_s и C_{2v} , в результате в ИК-спектре появляется 6 интенсивных линий [12]: полностью симметричное колебание в областях $970\text{--}1040\text{ см}^{-1}$; валентное антисимметричное колебание, расщепляющееся на две интенсивные линии в области $1550\text{--}1410$ и $1290\text{--}1250\text{ см}^{-1}$; неплоское колебание в области $830\text{--}800\text{ см}^{-1}$; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при $780\text{--}700$ и около 680 см^{-1} [13]. На ИК-спектре соединения I таковые присутствуют при $1432, 1385, 1252, 1050, 1030, 825\text{ см}^{-1}$, это дает право утверждать, что нитрат-анионы координированы одновременно по бидентатно-хелатному и монодентатному типам и входят в состав внутренней сферы.

Соединение I представляет собой координационный металлополимер, в котором биядерные комплексы ионов кадмия соединены между собой двойными цепочками молекул спирокарбона. Ион кадмия координирован двумя атомами кислорода двух молекул Sk, связанных между собой операцией симметрии [*i*: $1-x, -y, -z$], атомом кислорода O(2) молекулы Sk, связанной с опорной операцией симметрии [*ii*: $-x, -y, -z$], молекулой воды, бидентатным и монодентатным нитрат-анионами. Координационное число металла равно 7, координационный полиэдр можно описать как сильно искаженную пентагональную бипирамиду, в которой атомы O(1), O(1)^{*i*}, O(3), O(4) и O(9) лежат в основании бипирамиды (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости 0.29 \AA), а атомы O(2)^{*ii*} и O(6) находятся в вершинах бипирамиды (углы O–Cd–O между аксиальными и экваториальными атомами кислорода лежат в диапазоне $82.48(6)\text{--}117.54(7)^\circ$). Атомы O(1) и O(1)^{*i*} являются мостиковыми в биядерном фрагменте. При этом связи Cd–O(1) и Cd–O(1)^{*i*} в значительной степени неэквивалентны — $2.3711(15)$ и $2.5847(16)\text{ \AA}$ соответственно (рис. 3, табл. 3 и 4). Два шестичленных цикла в спирокарбоне имеют различную конформацию. Цикл, содержащий атом N(1), находится в конформации, промежуточной между твистанной и софой, с практически планарным фраг-

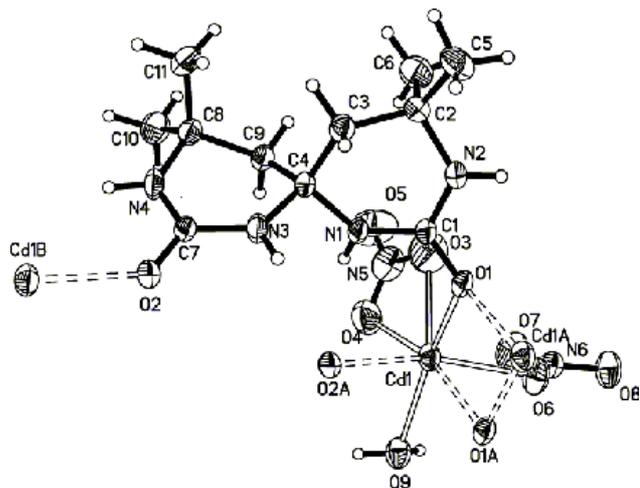


Рис. 3. Строение соединения I по данным рентгеноструктурного исследования.

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) в структуре соединения I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)–O(1) ^{<i>i</i>}	2.5848(16)	N(1)–C(1)	1.341(3)
Cd(1)–O(1)	2.3711(15)	N(1)–C(4)	1.473(2)
Cd(1)–O(2) ^{<i>ii</i>}	2.2442(14)	N(2)–C(1)	1.330(3)
Cd(1)–O(3)	2.432(3)	N(2)–C(2)	1.468(3)
Cd(1)–O(4)	2.466(2)	N(3)–C(4)	1.459(3)
Cd(1)–O(6)	2.2528(18)	N(3)–C(7)	1.342(3)
Cd(1)–O(9)	2.3114(16)	N(4)–C(7)	1.327(3)
O(1)–Cd(1) ^{<i>i</i>}	2.5848(16)	N(4)–C(8)	1.464(3)
O(1)–C(1)	1.272(2)	C(2)–C(3)	1.526(3)
O(2)–Cd(1) ^{<i>ii</i>}	2.2442(14)	C(2)–C(5)	1.526(3)
O(2)–C(7)	1.262(3)	C(2)–C(6)	1.528(3)
O(3)–N(5)	1.249(3)	C(3)–C(4)	1.536(3)
O(4)–N(5)	1.260(3)	C(4)–C(9)	1.529(3)
O(5)–N(5)	1.209(3)	C(8)–C(9)	1.534(3)
O(6)–N(6)	1.268(3)	C(8)–C(10)	1.518(3)
O(7)–N(6)	1.218(3)	C(8)–C(11)	1.525(3)
O(8)–N(6)	1.246(3)		

* Здесь и в табл. 4 операции симметрии: *i* — $[1-x, -y, -z]$; *ii* — $[-x, -y, -z]$.

ментом C(1)–N(1)–C(4)–C(3) (торсионный угол $6.9(3)^\circ$) и отклонением атомов N(2) и C(2) от этой плоскости на $0.306(4)$ и $0.802(4)\text{ \AA}$. Цикл, содержащий атом N(3), находится в конформации софа с отклонением атома C(9) от плоскости ос-

Т а б л и ц а 4

Валентные углы (град) в структуре соединения I

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(1)Cd(1)O(1) ⁱ	71.62(6)	O(6)Cd(1)O(9)	93.24(7)	O(3)N(5)O(4)	115.2(3)	N(1)C(4)C(3)	108.57(16)
O(1)Cd(1)O(3)	74.65(7)	O(9)Cd(1)O(1) ⁱ	85.10(5)	O(5)N(5)O(3)	123.3(3)	N(1)C(4)C(9)	108.13(16)
O(1)Cd(1)O(4)	119.96(7)	O(9)Cd(1)O(1)	154.28(6)	O(5)N(5)O(4)	121.4(3)	N(3)C(4)N(1)	106.38(16)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1) ⁱ	88.96(5)	O(9)Cd(1)O(3)	130.53(7)	O(7)N(6)O(6)	119.7(2)	N(3)C(4)C(3)	109.35(17)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(1)	86.23(5)	O(9)Cd(1)O(4)	81.75(7)	O(7)N(6)O(8)	123.0(2)	N(3)C(4)C(9)	107.44(16)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(3)	103.89(7)	Cd(1)O(1)Cd(1) ⁱ	108.37(6)	O(8)N(6)O(6)	117.3(2)	C(9)C(4)C(3)	116.52(18)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(4)	83.82(7)	C(1)O(1)Cd(1) ⁱ	116.06(13)	O(1)C(1)N(1)	121.18(18)	O(2)C(7)N(3)	118.73(19)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(6)	157.52(7)	C(1)O(1)Cd(1)	123.15(13)	O(1)C(1)N(2)	120.22(19)	O(2)C(7)N(4)	122.21(19)
O(2) ⁱⁱ Cd(1)O(9)	82.48(6)	C(7)O(2)Cd(1) ⁱⁱ	134.22(14)	N(2)C(1)N(1)	118.57(19)	N(4)C(7)N(3)	119.06(19)
O(3)Cd(1)O(1) ⁱ	142.91(6)	N(5)O(3)Cd(1)	97.74(19)	N(2)C(2)C(3)	107.07(17)	N(4)C(8)C(9)	107.09(17)
O(3)Cd(1)O(4)	51.26(8)	N(5)O(4)Cd(1)	95.76(17)	N(2)C(2)C(5)	107.3(2)	N(4)C(8)C(10)	108.20(19)
O(4)Cd(1)O(1) ⁱ	165.71(7)	N(6)O(6)Cd(1)	116.43(15)	N(2)C(2)C(6)	109.0(2)	N(4)C(8)C(11)	109.66(19)
O(6)Cd(1)O(1)	88.42(6)	C(1)N(1)C(4)	126.29(17)	C(3)C(2)C(6)	113.8(2)	C(10)C(8)C(9)	108.19(19)
O(6)Cd(1)O(1) ⁱ	68.64(6)	C(1)N(2)C(2)	122.58(18)	C(5)C(2)C(3)	108.8(2)	C(10)C(8)C(11)	109.16(19)
O(6)Cd(1)O(3)	95.68(8)	C(7)N(3)C(4)	127.06(18)	C(5)C(2)C(6)	110.7(2)	C(11)C(8)C(9)	114.36(19)
O(6)Cd(1)O(4)	117.54(7)	C(7)N(4)C(8)	125.32(18)	C(2)C(3)C(4)	115.51(17)	C(4)C(9)C(8)	116.01(17)

тальных атомов цикла на -0.552 (3). В молекуле образованы укороченные внутримолекулярные контакты между атомами водорода метиленовых и метильных групп Н(3а) ...Н(11а) 2.08 и Н(9d)...Н(8с) 2.62 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.32 Å [14]). Связи С–N в мочевиновых фрагментах неэквивалентны. Связи N(2)–C(1) $1.330(3)$ Å и N(4)–C(7) $1.327(3)$ Å несколько короче связей N(1)–C(1) $1.341(3)$ Å и N(3)–C(7) $1.342(3)$ Å, что указывает на преимущественное сопряжение атомов азота N(2) и N(4) с карбонильными группами.

В металлополимерных цепочках молекулы дополнительно связаны межмолекулярными водородными связями (BC): N(1)–H(1)–O(2)ⁱⁱ (H ...O 2.16 Å, N–H...O 136°); N(2)–H(2)...O(9)ⁱ (H...O 2.34 Å, N–H...O 127°) и N(3)–H(3)...O(8)ⁱ (H...O 2.27 Å, N–H...O 165°). Также цепочки связаны между собой BC: N(4)–H(4)...O(1)ⁱⁱⁱ [iii: $-1+x, y, z$] (H...O 2.14 Å, N–H...O 165°); O(9)–H(9a)...O(8)^{iv} [iv: $1-x,$

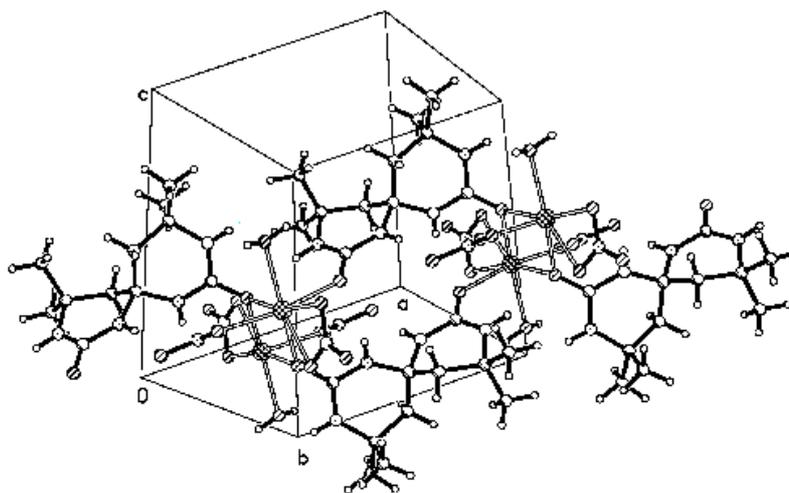


Рис. 4. Металлополимерные цепочки в кристалле соединения I.

$1-y, -z$] (H...O 1.95 Å, O–H...O 158°) и O(9)–H(9b)...O(4)^v [v: $-x, 1-y, -z$] (H...O 1.96 Å, O–H...O 169°) (рис. 4).

Таким образом, впервые синтезирован координационный полимер нитрата кадмия(II) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро-[5,5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk). Мето-

дом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура. На основании ИК-спектрального и рентгеноструктурного анализов установлено, что за счет особенностей строения спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать координационные полимеры.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного аналізу монокристалу визначено кристалічну структуру координаційного металополімеру $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$, що містить біядерні комплекси йонів кадмію, які сполучені між собою подвійними ланцюжками молекул спірокарбону. Координаційний поліедр атома металу є спотвореною пентагональною біпірамідою, координаційне число дорівнює 7. Йон кадмію координований атомами трьох молекул спірокарбону, молекулою води, бідентантними і монодентантними нітрат-аніонами.

SUMMARY. Crystal structure of coordination metallopolymer $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)]\}_n$ was determined by single crystal X-ray diffraction study. The Cd ion forms binuclear complexes, which linked into infinite double chains due to coordination to bidentate spirocarbon ligand. The coordination polyhedra of the metal is distorted pentagonal bipyramide, the coordination number is 7. The Cd ion is coordinated by three oxygen atoms of three spirocarbon molecules, water molecule and bidentate and monodentate nitrate anions.

Таврический национальный университет
им. В.И.Вернадского, Симферополь

ЛИТЕРАТУРА

1. Трибрат Т.П., Ересько В.А. // Матер. Всеукр. науч.-практ. конф. -Херсон, 1994. -С. 101—106.
2. Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. // Біологічні студії. -2009. -3, № 2. -С. 93—98.
3. Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др. // Медична хімія. -2009. -11, № 1. -С. 57—62.
4. Мусатов А.Г., Семьякина А.А., Дашевский Р.Ф. // Хранение и переработка зерна. -2007. -№ 7. -С. 38—41.
5. Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др. // Интродукция, акклиматизация и культивация растений: Сб. науч. тр. -Калининград: Изд-во Калининград. ун-та, 1998. -С. 30—50.
6. Козичар М.В. Дис. ... канд. сільськохоз. наук. -Херсон, 1998.
7. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М. // Ученые записки Таврического национ. ун-та им.В.И.Вернадского. Сер. Биология, химия. -2012. -25(64), № 2. -С. 252—258.
8. Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -№ 1(25). -С. 107—115.
9. Sheldrick G. // Acta Cryst., Sect. A. -2008. -64. -P. 112.
10. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: МГУ, 1977.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. -М.: Высш. шк., 2003.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
14. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. -1989. -58, № 5. -С. 713—716.

Поступила 12.11.2012