

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:546.732:546.47

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ КОБАЛЬТА(II) И ЦИНКА(II) С ПИПЕРИДИН-1-ИЛ ДИМЕТИЛКАРБАМОДИТИОАТОМ (L). КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ L И [ZnLBr₂]

© 2011 г. И. И. Сейфуллина*, Г. Н. Хитрич*, А. В. Вологжанина**

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 16.06.2009 г.

Синтезированы комплексы MX_2 ($M = Co, Zn$; $X = Cl, Br$) с пиперидин-1-ил диметилкарбамодитиоатом (L) состава $[MLX_2]$. Соединения исследованы методами элементного и рентгенофазового анализа, термogravиметрии, кондуктометрии, магнетохимии, ИК-, ЯМР 1H и электронной спектроскопии. Установлено, что молекула лиганда координирована к атомам металлов бидентатно-циклически через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота с образованием пятичленного металлоцикла. Методом PCA установлены структуры соединений L и $[ZnLBr_2]$.

Производные дитиокарбаминовой кислоты как хелатирующие полидентатные лиганды привлекают постоянно растущее внимание исследователей, работающих в области координационной химии. На их основе получено большое число координационных соединений различных типов, которые нашли широкое применение в современных технологиях [1]. К сожалению, это не относится к тиокарбамоилсульфенамидам, очевидно, из-за их низкой устойчивости при хранении [2, 3]. Наше внимание привлекла возможность ее увеличения за счет комплексообразования с ионами переходных металлов. Наличие в молекулах тиокарбамоилсульфенамидов активных донорных центров (S и N) и лабильной связи S—N позволило предположить возможность получения комплексов, которые будут отличаться по составу, электронному и геометрическому строению, обладать высокой термостабильностью, вулканизационной активностью, каталитическими и другими полезными свойствами.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в следующем: провести рентгеноструктурное исследование пиперидин-1-ил диметилкарбамодитиоата (L), синтезировать на его основе молекулярные комплексы хлоридов и бромидов кобальта(II) и цинка(II), изучить их состав, строение, свойства и определить структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $CoCl_2$ и $CoBr_2$, полученных обезвоживанием $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoBr_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 1.5H_2O$, HBr , KI “ч. д. а.”, а также цинковую пыль, Br_2 , I_2 , N,N-диметилдитиокарбамат натрия и пиперидин “ч.”. Бромид цинка получали взаимодействием цинковой пыли с HBr и Br_2 [4]. Органические

растворители очищали стандартными способами [5]. L (1) синтезировали окислительной конденсацией N,N-диметилдитиокарбата натрия и пиперидина в присутствии иода [6, 7].

Комплексы получали взаимодействием насыщенных растворов L в диэтиловом эфире и эквимольных количеств $CoCl_2$ и $CoBr_2$ в ацетоне или $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ в диэтиловом эфире. Осадки, образующиеся сразу же после смешения растворов, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход 61–82%.

Кобальт и цинк в соединениях определяли комплексонометрически [8], хлор, бром и серу — по Шеннигеру, азот — по Дюма [9].

	N	S	Cl(Br)	Co(Zn)
Найдено, %:	8.49;	19.23;	21.16;	17.68.
Для $C_8H_{16}N_2S_2Cl_2Co$ (2)				
вычислено, %:	8.38;	19.19;	21.22;	17.63.
Найдено, %:	6.81;	15.23;	37.85;	13.87.
Для $C_8H_{16}N_2S_2Br_2Co$ (3)				
вычислено, %:	6.62;	15.16;	37.77;	13.93.
Найдено, %:	8.34;	18.97;	20.74;	19.23.
Для $C_8H_{16}N_2S_2Cl_2Zn$ (4)				
вычислено, %:	8.82;	18.83;	20.82;	19.19.
Найдено, %:	6.64;	15.02;	37.31;	15.18.
Для $C_8H_{16}N_2S_2Br_2Zn$ (5)				
вычислено, %:	6.52;	14.93;	37.20;	15.22.

Термическую устойчивость соединений изучали в платиновых тиглях на Q-дериватографе системы Paulik—Paulik—Erdey в воздушной среде в интервале 20–1000°C. Нагревание проводили со скоростью

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры для соединений **L** и **[ZnLBr₂]**

Соединение	1	5
Брутто-формула	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₂	C ₈ H ₁₆ Br ₂ N ₂ S ₂ Zn
<i>M_r</i>	204.36	429.54
Сингония	Моноклинная	Ромбическая
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)
<i>a</i> , Å	7.6401(13)	12.8057(10)
<i>b</i> , Å	6.9050(13)	12.8209(10)
<i>c</i> , Å	10.2956(16)	17.2678(14)
β, град	104.435(4)	90.00
<i>V</i> , Å ³	526.0(2)	2835.0(4)
<i>Z</i>	2	8
<i>F</i> (000)	216	1680
ρ _{выч} , г/см ³	1.277	2.013
μ, мм ⁻¹	0.46	7.64
Форма кристалла, цвет	Бесцветная призма	Бесцветная призма
Размер кристалла, мм	0.28 × 0.18 × 0.16	0.46 × 0.26 × 0.18
Учет поглощения	—	Полуэмпирический по эквивалентам
<i>T</i> _{min}	—	0.107
<i>T</i> _{max}	—	0.256
Количество измеренных отражений	5264	33669
Количество независимых отражений	1650 (<i>R</i> _{int} = 0.030)	8222 (<i>R</i> _{int} = 0.085)
Количество наблюдаемых отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	1429	6735
Количество параметров	67	275
<i>R_f</i> (по <i>F</i> для отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.034	0.036
<i>wR</i> ₂ (по <i>F</i> ² для всех отражений)	0.093	0.074
<i>GOOF</i>	1.00	1.00
Весовая схема	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, где $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$	
<i>A</i>	0.050	0.022
<i>B</i>	0.23	0.00
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.43/–0.39	1.48/–0.73
Параметр Флэка		0.038 (8)

10 град/мин. Чувствительность ДТА и ДТГ составляла 1/5 от максимальной. В качестве эталона использовали Al₂O₃. Молярную электропроводность комплексов рассчитывали из значений сопротивлений их 0.001 М растворов в CH₃CN, измеренных на цифровом измерителе L.C.R. E7–8 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, при 25°C. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений в CH₃CN снимали на спектрофотометре Specord UV VIS в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Спектры диффузного отражения (СДО) комплексов кобальта(II) в диапазоне 4000–25000 см⁻¹ за-

писывали на UV VIS NIR спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 9. Магнитную восприимчивость измеряли методом Гуи. Калибровку проводили по Co[Hg(CNS)₄]. Диамагнитные поправки вводили по инкрементам, взятым из [10]. ИК-спектры поглощения образцов в таблетках с KBr записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в интервале 400–4000 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H растворов соединений кобальта(II) и цинка(II) в ацетоне регистрировали на спектрометре MSL-400 Bruker, внутренний стандарт – TMS.

РСА. Бесцветные монокристаллы **L** и **[ZnLBr₂]** получали перекристаллизацией из ацетона в атмо-

Таблица 2. Результаты термического анализа комплексных соединений

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	$t_{\text{макс}}$ по ДТА, °С	Суммарная потеря массы по ТГ, %
1	50–100	77(↓)	0
	120–410	200(↑), 210(↓)	87
2	50–210	155(↑)	0
	260–290	280(↓)	29
	320–380	340(↓)	51
	390–890	490(↓), 570(↓), 850(↑)	79
3	50–180	155(↑)	0
	220–280	265(↓)	21
	340–400	390(↓)	38
	430–820	460(↓), 570(↓), 750(↑)	88
4	50–270	190(↑)	17
	290–450	300(↓), 400(↑)	48
	500–820	620(↑), 750(↑)	85
5	50–280	150(↑)	17
	300–450	310(↓), 420(↑)	63
	480–780	590(↑), 710(↑)	93

сфере паров диэтилового эфира. Экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре Bruker Apex II CCD area detector с графитовым монохроматором (λMoK_α -излучение, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$) при 100 К. Структуры решены прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтезах электронной плотности и уточнены по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для метильных групп и $1.2 U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных атомов, где $U(\text{C})$ – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом Н. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [11]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры для соединений **1** и **[ZnLBr₂]** приведены в табл. 1. Координаты атомов и температурные параметры депонированы в Кем-

бриджском банке структурных данных (CCDC № 732405 и 732406) и могут быть получены бесплатно через www.ccdc.cam.uk/conts/retrieving.html (или от CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; или deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного анализа, полученные продукты с мольным соотношением MX_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$): **L**, равным 1 : 1, хорошо растворимые в ацетоне, ацетонитриле, этаноле, ДМФА, ДМСО, хуже – в хлороформе и бензоле, практически нерастворимые в воде.

В результате термогравиметрического исследования **L** и комплексов обнаружены существенные различия в их термическом поведении. Так, на кривой ДТА пиперидин-1-ил-диметилкарбамоидитоата при 77°C наблюдается эндотермический эффект без убыли массы (табл. 2), соответствующий плавлению. Последующие эффекты сопровождаются интенсивной убылью массы и указывают на практически полное разложение **L**.

В отличие от **L**, термолиз комплексов (табл. 2) протекает ступенчато.

Особенностью термолиза координационных соединений кобальта(II) является наличие на кривых ДТА при температуре 155°C четко выраженных необратимых экзотермических эффектов, для которых не зафиксирована убыль массы на соответствующих кривых ТГ. В то же время для комплексов цинка(II) подобные эффекты не наблюдаются.

Синтезированные комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (табл. 3). Все они являются неэлектролитами [12].

При сравнении ЭСП **L** и комплексов обнаружено, что в последних отсутствует полоса низкой интенсивности, обусловленная переходом одного из неподеленной пары электронов, локализованных на тионном атоме серы, в возбужденное состояние на антисвязывающую π -орбиталь. Это указывает на координацию **L** к **M** через тионный атом серы.

В ЭСП комплексов наблюдается незначительный гипохромный эффект на полосах поглощения высокой интенсивности, свойственных производным ди-тиокарбаминовой кислоты [1] и относящихся к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам в группе $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам электронов со связывающей орбитали основного состояния на орбиталь с более высокой энергией в группе $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ соответственно.

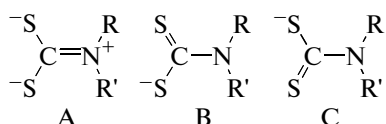
В СДО $[\text{CoLCl}_2]$ и $[\text{CoLBr}_2]$ проявляются переходы $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ в области 13800–16800 и 13800–17200 cm^{-1} , а также $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ в области 6100–7100 и 5900–7100 cm^{-1} соответственно, что свидетельствует об их тетраэдрическом строении [13]. Комплексы парамагнитны и являются высокоспиновыми (табл. 3). Более высокие величины

Таблица 3. Параметры ЭСП, значения молярной электропроводности в CH_3CN и эффективные магнитные моменты соединений при комнатной температуре

Соединение	λ_{max} , нм	$\lg \epsilon$	Переход	λ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$	$\mu_{\text{эф}}$, М.Б.
1	345	1.87	$n \rightarrow \pi^*$	—	—
	279	3.95	$n \rightarrow \sigma^*$		
	235	3.96	$\pi \rightarrow \pi^*$		
2	690, 637, 595	2.36–2.65	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	108	4.66
	277	3.92	$n \rightarrow \sigma^*$		
	234	3.99	$\pi \rightarrow \pi^*$		
3	676, 621, 606	2.81–3.02	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$	90	4.54
	278	4.02	$n \rightarrow \sigma^*$		
	234	4.12	$\pi \rightarrow \pi^*$		
4	278	3.81	$n \rightarrow \sigma^*$	96	—
	239	3.81	$\pi \rightarrow \pi^*$		
5	279	3.81	$n \rightarrow \sigma^*$	99	—
	239	3.79	$\pi \rightarrow \pi^*$		

$\mu_{\text{эф}}$, чем “чисто спиновое” значение (3.87 М.Б.), обусловлены орбитальным вкладом, который является функцией поля лигандов и симметрии комплексов. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости в интервале температур 100–300 К для $[\text{CoLBr}_2]$ подчиняется закону Кюри–Вейсса: $\chi_M = \frac{2.807}{T + 23.2}$, что указывает на мономерный характер данного комплекса.

Молекула **L** содержит в качестве фрагмента ди-тиокарбамат, строение которого может быть представлено в виде трех канонических структур, различающихся протяженностью и кратностью связи C–N:



С учетом этого и с использованием концепции тиоамидных полос [14–16] проведен сравнительный анализ ИК-спектров **L** и комплексов (табл. 4).

Обнаружено существенное смещение тиоамидной полосы **I** в высокочастотную и незначительный сдвиг полосы **IV** в низкочастотную область при практически неизменном положении полос **II**, **III** и **V**. Это свидетельствует о повышении кратности связи C–N, преобладании полярной резонансной структуры **A** и вовлечении в координацию тионного атома серы. По данным ИК-спектроскопии достаточно сложно сделать вывод об участии сульфенамидного атома азота в образовании связи с **M** в рассматриваемых комплексах, поэтому был привлечен метод ЯМР ${}^1\text{H}$ спектроскопии (табл. 5).

Установлено, что в спектре ЯМР ${}^1\text{H}$ **L** наблюдается неэквивалентность протонов метильных групп у тиокарбамоильного атома азота, обусловленная

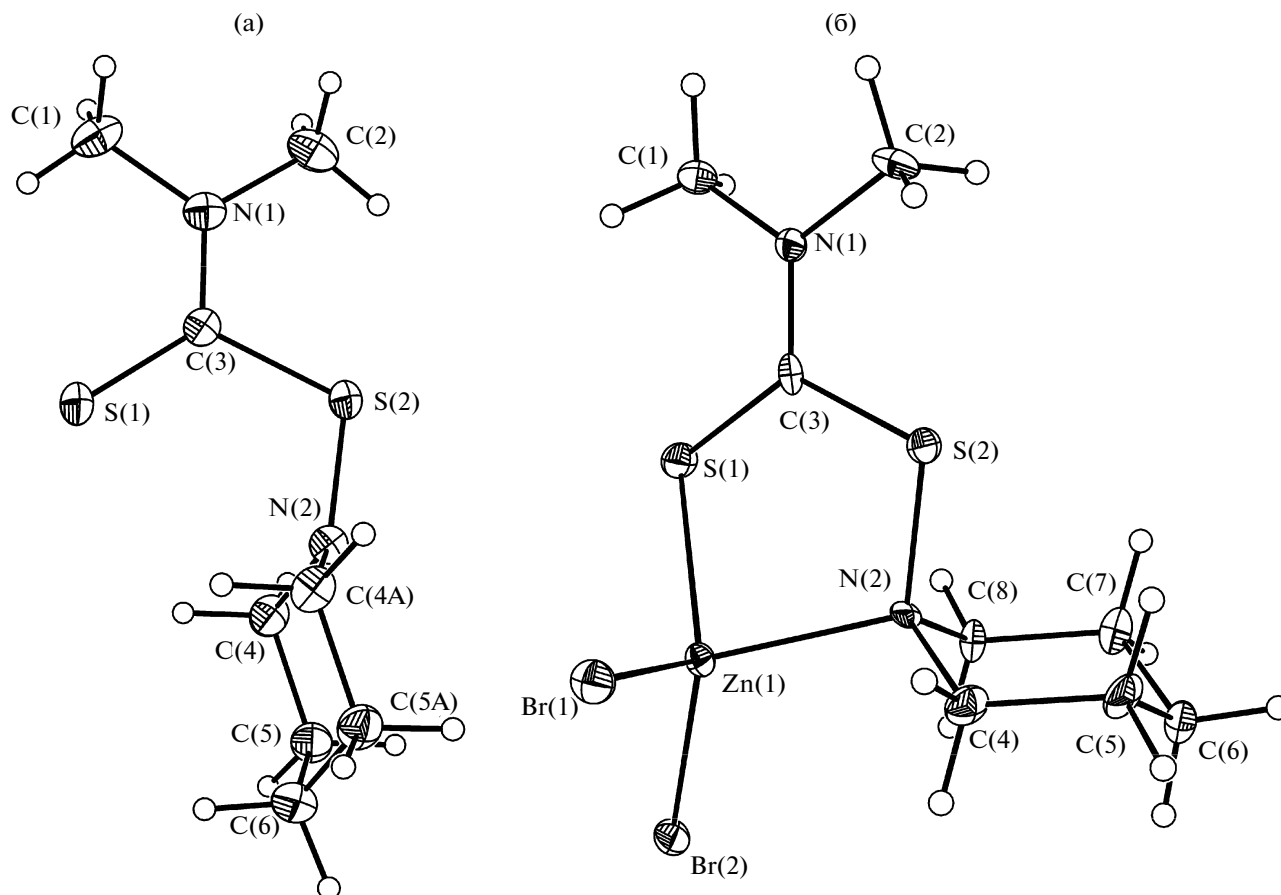
заторможенным вращением вокруг связи C(S)–N. Из-за ее дезэкранирующего влияния одна из метильных групп поглощает в виде уширенного сигнала в более слабых полях, чем вторая. Это указывает на преобладание полярной резонансной структуры **A**. Вероятно, различия в значениях сигналов протонов метиленовых групп, расположенных непосредственно у атома азота пиперидинового кольца, связаны с их асимметричным положением по отношению к конусу магнитной анизотропии связи C=S.

В спектрах ЯМР ${}^1\text{H}$ комплексов сигналы протонов метильных групп у тиокарбамоильного атома азота смещаются в слабое поле, при этом, как и для **L**, сохраняется их неэквивалентность. В то же время сигналы протонов метиленовых групп у сульфенамидного атома азота смещаются в сильное поле, что, вероятно, вызвано его участием в координации.

Из совокупности данных ИК- и ЯМР ${}^1\text{H}$ исследований можно заключить, что в комплексах реализуется бидентатная координация **L**. Вместе с тем известно, что лиганды, содержащие тиоамидную группировку, при комплексообразовании

Таблица 4. Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах соединений

Соединение	Тиоамидные полосы				
	I	II	III	IV	V
1	1510	1245	1140, 1160	985	560
2	1525	1245	1140, 1160	970	560
3	1540	1245	1145, 1160	970	560
4	1535	1245	1140, 1160	970	560
5	1530	1245	1145, 1160	970	560



Вид L (а) и $[\text{ZnLBr}_2]$ (б, приведена одна из двух независимых молекул) в тепловых эллипсоидах. Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%.

часто выступают как монодентатные N- либо S-лиганды. Поэтому строение комплексов было определено в результате рентгеноструктурного исследования L и $[\text{ZnLBr}_2]$ (рисунок, табл. 6).

Согласно полученным данным, длины одинарных связей C—N и C—C и углы в N,N-диметильном и пиперидиновом фрагментах стандартные [17]. Гетероцикл во всех случаях имеет конформацию “кресла”, хотя в обеих независимых молекулах $[\text{ZnLBr}_2]$ данный фрагмент инвертирован по сравнению с исходным лигандом относительно атома азота N(2) таким образом, чтобы стала возможной хелатная (S,N)-координация L (рисунок). Данный факт свидетельствует об одинарном характере связи S—N, что подтверждается значением ее длины (табл. 6) и пирамидальной геометрией заместителей при атоме азота N(2) (рисунок).

Атом цинка координирует лиганд L бидентатно-циклически с образованием пятичленного металлоцикла. Помимо атомов серы и азота L в координационную сферу цинка входят два монодентатных концевых иона брома. Координационный полиэдр

цинка — искаженный тетраэдр, деформация которого обусловлена разной природой координированных атомов. Наличие трех типов атомов окружения (Br, S, N) обуславливает как разную длину координационных связей, так и широкий диапазон валентных углов при атоме цинка. При этом наибольшие значения отмечены для валентных углов SZnBr и BrZnBr , которым отвечает максимальное отталкивание неподеленных электронных пар объемных атомов брома и серы, а наименьшие ($\approx 90^\circ$) — для углов SZnN (табл. 6). Такое их значение, вероятно, можно объяснить стерическими ограничениями, вызванными тем, что атомы S и N принадлежат одному лиганду (в отличие от атомов брома, способных двигаться независимо от других лигандов), а также отталкиванием между атомами азота и брома. О возможности этого свидетельствует заметное уменьшение угла $\text{C}(3)\text{S}(2)\text{N}(2)$ при координации L к цинку (табл. 6).

N,N-Диметилдитиокарбаматный фрагмент L является практически плоским как в свободном (выход атомов из плоскости $\text{C}(1)\text{—C}(2)\text{—N}(1)\text{—C}(3)\text{—S}(1)\text{—S}(2)$ равен $0.0(1) \text{ \AA}$), так и в координированном (вы-

Таблица 5. Данные ЯМР ^1H спектроскопии

Соединение	δ , м.д.
1	1.6 м (6H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$); 3.15 с (3H, CH_3); 3.23 ш с (3H, CH_3); 3.9 ш с, 4.1 ш с (4H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$)
3	1.2 ш с (6H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$); 32.7 с (3H, CH_3); 37.7 ш с (3H, CH_3); -19.2 с, -21.0 с (4H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$)
4	1.74 ш с (6H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$); 3.2 ш с (3H, CH_3); 3.34 с (3H, CH_3); 3.7 ш с, 3.9 ш с (4H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$)
5	1.8 ш с (6H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$); 3.32 ш с (3H, CH_3); 3.5 с (3H, CH_3); 3.75 ш с, 3.82 ш с (4H, $\text{CH}_2\text{-Pyr}$)

ход атомов равен 0.1(1) Å) состоянии. Длины связей N(1)–C(3) (≈ 1.3 Å) и C(3)–S(1) (≈ 1.7 Å) свидетельствуют об их кратном характере. Следовательно, геометрия N,N-диметилдитиокарбаматного фрагмента согласуется с данными ИК-спектроскопии о преобладании полярной резонансной структуры А в некоординированном лиганде. Более того, координация L цинком приводит к выраженному (на 0.03–0.09 Å) удлинению связей C=S и N–S и укорочению (на 0.03 Å) связей C–N и C–S, что свидетельствует о сохранении структуры А.

Таким образом, данные РСА, ИК- и ЯМР ^1H спектроскопии в случае L и $[\text{ZnLBr}_2]$ согласуются друг с другом. Следовательно, можно заключить, что

Таблица 6. Некоторые геометрические параметры структур L и $[\text{ZnLBr}_2]$

Связь, Å	d , Å	
	1	5
Zn(1)–Br		2.327(1)–2.362(1)
Zn(1)–S(1)		2.334(1)–2.327(1)
Zn(1)–N(2)		2.124(4)–2.139(4)
C3–S(1)	1.667(2)	1.698(5)–1.700(5)
C3–S(2)	1.799(2)	1.767(5)
C3–N(1)	1.334(2)	1.307(5)–1.315(5)
N(1)–C(sp^3)*	1.463(3)–1.467(3)	1.450(6)–1.481(6)
S(2)–N(2)	1.655(2)	1.741(4)–1.743(4)
N(2)–C(sp^3)	1.472(2)	1.502(6)–1.520(6)
ω , град		
Угол	1	5
Br(1)Zn(1)Br(2)		113.99(3)–114.42(3)
N(2)Zn(1)Br(2)		110.9(1)–112.3(1)
S(1)Zn(1)Br(1)		116.70(4)–115.60(4)
S(1)ZnN(2)		88.6(1)–90.5(1)
C(sp^3)N(1)C(sp^3)	114.7(2)	116.8(4)–117.5(4)
S(1)C(3)N(1)	124.6(1)	121.6(4)–122.4(3)
S(1)C(3)S(2)	121.2(1)	124.2(3)–124.7(3)
S(2)C(3)N(1)	114.2(1)	112.9(3)–114.2(4)
C(3)S(2)N(2)	108.3(1)	102.6(2)–103.9(2)

* Символом C(sp^3) обозначены атомы углерода метильных групп, связанных с атомом N(1), и атомы углерода пиперидинового цикла, связанные с атомом N(2).

комплексы кобальта(II) и цинка(II) изоструктурны с одинаковой бидентатно-циклической координацией пиперидин-1-ил диметилкарбамодитиоата через тионный атом серы и сульфенамидный атом азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-966.2008.3 и НШ-3019.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 342 с.
2. *Игнатов В.А., Пирогов П.А., Жоркин Н.В., Акчурина Р.А.* Химия производных сульфеновых кислот. Номенклатура, синтез, физические и химические свойства амидов сульфеновых кислот. М.: НИИТЭХИМ, 1970. 75 с.
3. *Блох Г.А.* Органические ускорители вулканизации каучуков. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1972. 560 с.
4. Руководство по неорганическому синтезу. В 6 т. Т. 4. Пер. с нем. / Под ред. Брауэра Г.М.: Мир, 1985. 447 с.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 519 с.
6. *Хитрич Г.Н., Сейфуллина И.И., Хитрич Н.В.* // Вісник Одеського нац. унів. Хімія. 2007. Т. 12. № 1. С. 78.
7. *Smith G.E.P., Alliger G., Carr E.L., Young K.C.* // J. Org. Chem. 1949. V. 14. № 6. P. 935.
8. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е доп. М.: Химия, 1975. 224 с.
10. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Ver. 5.10. Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 1998.
12. *Geary W.J.* // Coord. Chem. Rev. 1971. V. 7. № 1. P. 81.
13. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2 ч. Ч. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 445 с.
14. *Rao C.N.R., Venkataraghavan R.* // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. № 3. P. 541.
15. *Jensen K.A., Nielssen P.H.* // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. № 3. P. 597.
16. *Daescu C., Bacaloglu R., Ostrogovich G.* // Bul. Sti. Tehn. Inst. Politehn. Timisoara. Ser. chim. 1973. V. 18. № 2. P. 121.
17. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1987. V. 2. S1.