

УДК 547.898+541.49+546.311+546.766

## КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА (VI). 1. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ С ГАЛОГЕНОХРОМАТАМИ И ГАЛОГЕНОДИПЕРОКСОХРОМАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

С.А.Котляр, Г.Н.Чуприн, А.В.Кирияк, О.Ю.Жовтяк, Г.Л.Камалов

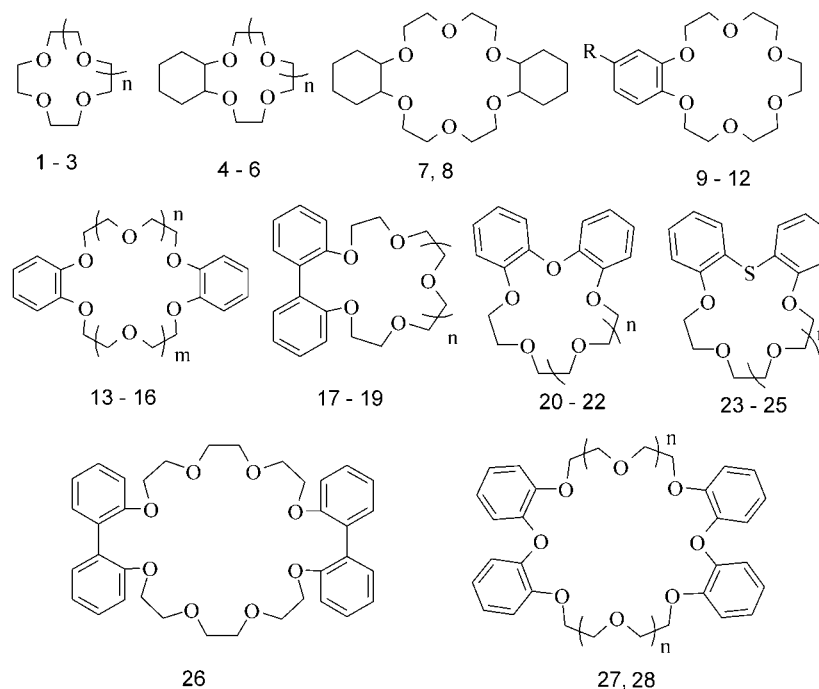
Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины  
65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86. E-mail: chem@tm.odessa.ua*Ключевые слова: краун-эфиры; комплексы; галогенохроматы; галогенодипероксохроматы; синтез; состав; строение; рентгеноструктурный анализ***Разработаны подходы к синтезу кристаллических комплексов алифатических, циклоалифатических, бензо- и дибензокраун-эфиров с галогенохроматами и галогенодипероксохроматами щелочных металлов и аммония. На основании результатов рентгеноструктурного исследования 24 комплексов галогенохроматов выявлены основные факторы, определяющие их стехиометрию и молекулярную организацию (архитектуру).****COMPLEXES OF CROWN ETHERS WITH CHROMIUM (VI) COMPOUNDS. 1. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CROWN ETHERS COMPLEXES WITH HALOGENOCHROMATES AND HALOGENODIPEROXOCHROMATES OF ALKALINE METALS AND AMMONIUM****S.A.Kotlyar, G.N.Chuprin, A.V.Kiriyak, O.Yu.Zhovtyak, G.L.Kamalov***The approaches to synthesis of the crystalline complexes of aliphatic, cycloaliphatic, benzo- and dibenzocrown ethers with alkaline metals and ammonium halogenochromates and halogenodiperoxochromates have been developed. On the basis of the X-ray diffraction analysis of 24 halogenochromates complexes the main factors determining their stoichiometry and molecular organization (architecture) have been found.***КОМПЛЕКСИ КРАУН-ЕТЕРІВ З СПОЛУКАМИ ХРОМУ (VI). 1. СИНТЕЗ І СТРУКТУРА КОМПЛЕКСІВ КРАУН-ЕТЕРІВ З ГАЛОГЕНОХРОМАТАМИ ТА ГАЛОГЕНОДИПЕРОКСОХРОМАТАМИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА АМОНІЮ****С.А.Котляр, Г.М.Чупрін, А.В.Кіріяк, О.Ю.Жовтяк, Г.Л.Камалов***Розроблені підходи до синтезу кристалічних комплексів аліфатичних, циклоаліфатичних, бензо- та дибензокраун-етерів з галогенохроматами та галогенодипероксохроматами лужних металів та амонію. На основі результатів рентгеноструктурного дослідження 24 комплексів галогенохроматів були виявлені основні фактори, що визначають стехіометрію та молекулярну організацію (архітектуру) отриманих комплексів.*

Оксoproизводные марганца, хрома, рутения и осмия часто используются в тонком органическом синтезе для окислительной трансформации субстратов. Среди оксопроизводных металлов переменной валентности соединения хрома играют наиболее важную роль, поскольку окислительные реакции на их основе легко осуществимы, а сами реагенты доступны и дешевы [1-3].

Окисление гидроксильных, карбонильных, метильных(алкильных) групп и углерод-углеродных кратных связей реагентами, содержащими хром (VI), в зависимости от условий реакции приводит к образованию эпоксидов, гликолей, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и т.п. Для этих целей, как правило, используют хромовую кислоту (в воде, уксусной или серной кислотах), дихроматы (в уксусной или серной кислотах), хромиллацетат

(в уксусном ангидриде или в его смеси с уксусной кислотой), *трет*-бутилхромат, хромилнитрат, хромилхлорид (в инертных растворителях) и др. [1, 2, 4-7]. Имеющаяся информация о синтезе и применении соединений хрома (VI) в качестве реагентов для окисления органических субстратов, чрезвычайно обширна. Вместе с тем, использование перечисленных реагентов становится нецелесообразным, например, при получении соединений, "чувствительных" к действию кислот. Этот фактор во многом и предопределяет интерес органиков-синтетиков к "нейтральным" комплексным соединениям хрома (VI).

В настоящее время в тонком органическом синтезе используются хлорохромат (реагент Кори) [8, 9] и дихромат (реагент Кори-Шмидта) [9, 10] пиридиния (ПХХ и ПДХ, соответственно),



**1-3**,  $n=1-3$ ; **4-6**,  $n=1-3$ ; **7**, *цис-син-цис*-изомер; **8**, *цис-анти-цис*-изомер; **9**,  $R=H$ ;  
**10**,  $R=NO_2$ ; **11**,  $R=NH_2$ ; **12**,  $R=Br$ ; **13**,  $n=0$ ,  $m=1$ ; **14**,  $n=m=1$ ; **15**,  $n=0$ ,  $m=2$ ; **16**,  $n=1$ ,  $m=2$ ;  
**17-19**,  $n=0,1,2$ ; **20-22**,  $n=1-3$ ; **23-25**,  $n=1-3$ ; **27**,  $n=1$ ; **28**,  $n=2$ .

Схема 1

комплексы пиридина с хромовым ангидридом (реагенты Коллинза и Саретта) [11] и оксидипероксохромом [12], а также их многочисленные аналоги (см. также [2, 4, 7]).

Открытие уникальных комплексонов — краунэфиров (КЭ) обусловило широкое применение этих макроциклов в межфазном катализе [13-16] органических реакций, в том числе и в процессах окисления. Известно [14-16], что КЭ и четвертичные аммонийные соли могут солюбилизовать ряд хроматов в органической фазе, что позволяет, например, получать карбонильные соединения из алкилгалогенидов и спиртов. Однако многочисленные попытки препаративно выделить и исследовать соответствующие комплексы долгое время успеха не имели.

Синтез первых представителей стабильных кристаллических комплексов КЭ, типа “хозяин-гость”, с соединениями хрома (VI) описан в работах [17-21]. Было обнаружено, например, что такие комплексы обладают уникальными фунгицидными свойствами, предохраняя покрытия на основе лаков, красок, эмалей, смол, пластмасс и пр. от воздействия технофильных грибков [22-24].

В последнее время мы показали [25-33], что комплексы разнообразных КЭ с галогенохроматами, дихроматами, трихроматами и др. соединениями хрома (VI), в растворах либо в условиях межфазного катализа быстро и селективно окисляют спирты до соответствующих альдегидов (кетон), заметно превосходя ПХХ и ПДХ (как правило, используемых в значительном избытке) по скорости процесса и выходам продуктов. Об-

наружено, что растворимость ПХХ и ПДХ в дихлорметане в десятки раз ниже указанных комплексов КЭ. Кроме того, в сравнении с последними ПХХ и ПДХ менее устойчивы при температурах выше комнатной, в то время как, например, в кипящем толуоле КЭ не окисляются указанными соединениями Cr (VI). В кипящем насыщенном растворе 2-х кратного избытка комплекса **35** (табл. 1) в  $CH_2Cl_2$  бензиловый спирт за 30 мин количественно превращается в бензальдегид, а при использовании в этих же условиях ПХХ наблюдается сильное осмоление реакционной смеси.

Обнаружено также, что при окислении циклических ацеталей комплексами КЭ с галогенодипероксохроматами образуются сложные моноэфиры соответствующих гликолей [29, 30].

На наш взгляд, стабильные комплексы КЭ с соединениями хрома (VI) могут представлять определенный препаративный интерес как новые эффективные реагенты селективного окисления разнообразных органических субстратов.

В настоящем сообщении предпринята попытка систематизировать и обобщить разработанные нами подходы к синтезу новых кристаллических комплексов (табл. 1) галогенохроматов (ГХ)  $MCrO_3X$  ( $M = Li, Na, K, Cs, NH_4$ ;  $X = F, Cl, Br$ ) и галогенодипероксохроматов (ГДХ)  $MCrO_5X$  ( $M=Na, K$ ;  $X=F, Cl$ ) с широким рядом алифатических, моно- и дидиклоалифатических, бензо- и дибензоКЭ, отличающихся размером макроцикла, составом и строением (схема 1).

При этом, особое внимание мы уделили данным рентгеноструктурного анализа (РСА) полу-

Таблица 1

Характеристики синтезированных комплексов краун-эфиров (КЭ) с галогенохроматами и галогенодипероксохроматами

Комплекс	КЭ - "гость"	Состав	Выход, %, (метод)	Т. разл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					Hal	Cr		Hal	Cr
29	1 - NaCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	68 (A)	130-136	6,80	10,05	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ClCrNaO <sub>11</sub>	6,94	10,18
30	1 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	89 (A), 92 (Б)	152-156	6,56	9,71	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> ClCrKO <sub>11</sub>	6,73	9,87
31	2 - LiCrO <sub>3</sub> Cl - H <sub>2</sub> O	3 : 2 : 2*	86 (A)	80-85	7,07	10,43	C <sub>30</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>23</sub>	7,22	10,59
32	2 - NaCrO <sub>3</sub> F	1 : 1	41 (A)	131-140	-	14,15	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> FCrNaO <sub>8</sub>	-	14,35
33	2 - NaCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 2*	52 (A)	128-132	9,12	13,56	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ClCrNaO <sub>8</sub>	9,36	13,73
34	2 - KCrO <sub>3</sub> F	2 : 1	78 (A)	181-184	-	8,52	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> FCrKO <sub>13</sub>	-	8,69
35	2 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	75 (A), 81(Б)	174-176	5,70	8,32	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> ClCrKO <sub>13</sub>	5,76	8,45
36	2 - KCrO <sub>3</sub> Br	2 : 1*	83 (A)	154-157	11,76	7,74	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> BrCrKO <sub>13</sub>	12,12	7,88
37	2 - CsCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	53 (A)	163-165	4,93	7,21	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> ClCrCsO <sub>13</sub>	5,00	7,33
38	2 - NH <sub>4</sub> CrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	87 (A)	165-167	5,89	8,67	C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> ClCrNO <sub>13</sub>	5,97	8,75
39	3 - NaCrO <sub>3</sub> F : H <sub>2</sub> O	1 : 1 : 1*	46 (A)	145-149	-	12,13	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> FCrNaO <sub>10</sub>	-	12,25
40	3 - NaCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	16 (A)	144-149	8,24	12,13	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ClCrNaO <sub>9</sub>	8,39	12,30
41	3 - KCrO <sub>3</sub> F	1 : 1*	71 (A)	175-177	-	12,19	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> FCrKO <sub>9</sub>	-	12,31
42	3 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	93(A), 94(Б)	167-172	7,90	11,67	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	8,08	11,85
43	3 - CsCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	65 (A)	155-158	6,54	9,63	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ClCrCsO <sub>9</sub>	6,66	9,76
44	4 - NaCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	37 (A)	120-130	5,64	8,30	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> ClCrNaO <sub>11</sub>	5,73	8,40
45	4 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1*	48 (A)	112-114	5,46	8,12	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> ClCrKO <sub>11</sub>	5,58	8,19
46	5 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1	51 (A)	131-133	4,78	7,10	C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> ClCrKO <sub>13</sub>	4,90	7,19
47	6 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	55(A), 85(Б)	144-147	7,08	10,40	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	7,19	10,50
48	7 - LiCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	85 (A)	70-75	6,79	9,99	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrLiO <sub>9</sub>	6,89	10,10
49	7 - NaCrO <sub>3</sub> F	1 : 1	70 (A)	125-128	-	10,05	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> FCrNaO <sub>9</sub>	-	10,11
50	7 - NaCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	84 (A)	115-117	6,59	9,64	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrNaO <sub>9</sub>	6,68	9,79
51	7 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	82(A), 85(Б), 61(В), 71(Г)	148-151	6,34	9,38	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,48	9,50
52	7 - NH <sub>4</sub> CrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	69 (A)	136-139	6,64	9,79	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> ClCrNO <sub>9</sub>	6,74	9,89
53	7 - CsCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 2*	90 (A)	173-175	5,46	8,01	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrCsO <sub>9</sub>	5,53	8,09
54	8 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	75(A), 90(Б)	165-168	6,38	9,38	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,48	9,50
55	8 - CsCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	93 (A)	155-163	5,45	8,01	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrCsO <sub>9</sub>	5,53	8,11
56	9 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	91 (Б)	170-171	7,21	10,54	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	7,28	10,68
57	10 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 2*	83 (Б)	168-171	6,54	9,63	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> ClCrKNO <sub>11</sub>	6,67	9,78
58	12 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	78 (Б)	162-164	6,15	9,07	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> BrClCrKO <sub>9</sub>	6,27	9,19
59	13 - KCrO <sub>3</sub> Cl	2 : 1	79 (Б)	150-152	4,33	6,34	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> ClCrKO <sub>13</sub>	4,39	6,44
60	14 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	79(Б), 58(В), 63(Г)	163-165	6,52	9,64	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,63	9,72
61	15 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	90 (Б)	149-151	6,58	9,67	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,63	9,72
62	16 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	85 (Б)	162-163	6,05	8,84	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> ClCrKO <sub>10</sub>	6,12	8,98
63	19 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1	53 (Б)	186-188	6,21	9,06	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,30	9,24
64	21 - KCrO <sub>3</sub> Cl	1 : 1*	65 (Б)	144-147	6,53	9,61	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>9</sub>	6,63	9,72
65	2 - NaCrO <sub>5</sub> Cl	1 : 1	75(Д), 61(Е)	75-81	8,49	12,55	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> ClCrNaO <sub>10</sub>	8,63	12,66
66	2 - KCrO <sub>5</sub> F	2 : 1	76(Д), 78(Е)	71-75	-	8,12	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> FCrKO <sub>15</sub>	-	8,25
67	2 - KCrO <sub>5</sub> Cl	2 : 1	79(Д), 82(Е)	81-84	5,39	7,91	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> ClCrKO <sub>15</sub>	5,48	8,04
68	3 - KCrO <sub>5</sub> Cl	1 : 1	85(Д), 83(Е)	94-97	7,42	10,92	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ClCrKO <sub>11</sub>	7,53	11,04
69	7 - KCrO <sub>5</sub> Cl	1 : 1	83(Д), 68(Е)	93-96	6,01	8,87	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> ClCrKO <sub>11</sub>	6,12	8,98

\* - по данным рентгеноструктурного анализа

Таблица 2

Стехиометрия и организация структуры (по данным РСА) в кристаллах комплексов краун-эфиров (КЭ) с галогенохроматами (ГХ)

ГХ		Комплекс (КЭ)	Стехиометрия КЭ : ГХ	Организация структуры в кристалле	Координационное число катиона (комплекс)	Атом аниона, координируемый катионом (комплекс)
Катион $\oplus$	Анион $\ominus$					
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ $\text{CrO}_3\text{Br}^-$	<b>29(1), 30(1), 35(2), 36(2), 37(2), 38(2), 44(4), 45(4)</b>	2 : 1		8 ( <b>29, 30, 44, 45</b> ) 10 ( <b>35, 36, 37</b> )	-
$\text{Li}^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$	<b>31(2)</b>	3 : 2 : 2·H <sub>2</sub> O		6	-
$\text{Na}^+, \text{Cs}^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$	<b>33(2), 53(7)</b>	2 : 2		7 ( <b>33</b> ) 9 ( <b>53</b> )	O
$\text{K}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$	<b>47(6), 51(7), 52(7), 60(14), 64(21)</b>	1 : 1		7 ( <b>47, 60</b> ) 8 ( <b>51, 64</b> )	O ( <b>47, 51</b> ) Cl ( <b>60</b> ) O и Cl ( <b>64</b> )
$\text{K}^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ $\text{CrO}_3\text{F}^-$	<b>41(3), 42(3), 54(8), 56(9), 58(12), 61(15)</b>	1 : 1		8	O* ( <b>41, 42, 58</b> ) O и Cl* ( <b>54, 56, 61</b> )
$\text{Na}^+$	$\text{CrO}_3\text{F}^-$	<b>39(3)</b>	1 : 1 : H <sub>2</sub> O		8	F*
$\text{K}^+$	$\text{CrO}_3\text{Cl}^-$	<b>57(10)</b>	2 : 2		9	O

\* - образуются полимерные цепочки по одному из кристаллографических направлений

ченных комплексов (табл. 2), что позволило не только выявить основные факторы, влияющие на их стехиометрию и организацию (архитектуру), но и осуществить направленный синтез обсуждаемых соединений с заданным строением и составом.

Обнаружено [31-46], что в водных растворах дихроматов и галогеноводородных кислот НХ (X = F, Cl, Br), где имеет место (схема 2), равновесие [47, 48], водорастворимые алифатические и циклоалифатические КЭ **1-8** селективно и практически мгновенно с выходами до 93% образуют стабильные кристаллические комплексы **29-55** (табл. 1) состава 2:1 либо 1:1 (за исключением комплекса **31**) только с одним из компонентов равновесной смеси, а именно — с ГХ (схема 3).

Реакцию проводили при комнатной температуре прибавлением КЭ к водному раствору реагентов (метод А), соотношение которых ( $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  : НХ : КЭ = 1 : 8,7 : 4 либо 1 : 8,7 : 2) определялось стехиометрией соответствующего комплекса. Чистые комплексы получали обычной фильтрацией без дополнительной перекристаллизации (очистки). Лучшая растворимость в воде комплексов КЭ

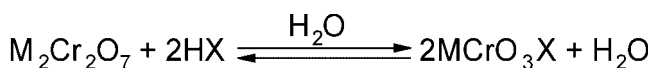


Схема 2

с ГХ лития и натрия (сравнительно с калиевыми, и тем более цезиевыми) приводит к необходимости получать первые в концентрированных охлажденных водных растворах.

На примере синтеза комплекса **35** обнаружено, что его выход (табл. 1) остается практически неизменным при замене  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Отметим также, что выход этого комплекса уменьшается лишь на 6% даже при стехиометрическом соотношении  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и HCl. Синтез комплексов КЭ с йодохроматами по методу А сопровождается выделением йода ( $2\text{Cr}^{6+} + 6\text{I}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2$ ), что не позволяет идентифицировать образующиеся твердые продукты.

Обнаруженное селективное комплексообразование КЭ с ГХ позволило нам предложить двухфазную систему ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) окисления спиртов комплексами КЭ с ГХ [33, 46], в которой КЭ является межфазным катализатором, солюбилизующим в органической фазе ГХ, образующийся в воде.

Молекулы комплексов **29, 30, 34-38, 44-46**, полученных из тетра- и пентадентатных КЭ **1, 2**,

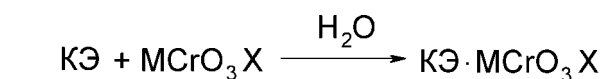


Схема 3

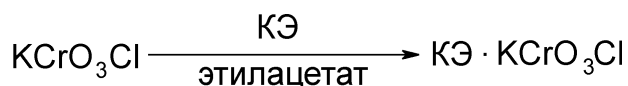


Схема 4

**4** и **5**, имеют сэндвичевую структуру [31-34, 37, 43, 45, 46]. Анион ГХ в этих комплексах расположен во внешней координационной сфере и связан с комплексным катионом  $[\text{КЭ} \cdot \text{M}]^+$  слабыми межмолекулярными взаимодействиями (табл. 2). Реакцией гексадентатных КЭ **3** и **6** с  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  получены комплексы **42** и **47**, соответственно (1:1, табл. 2), в которых длины связей  $\text{K}-\text{O}_{\text{эф}}$  варьируют незначительно — 2,785-2,836Å [40] и 2,778-2,886Å [38].

Сопоставляя структуры комплексов КЭ **2** с хлорохроматами лития (**31**), натрия (**33**), калия (**35**) и цезия (**37**) (табл. 2), отметим необычную стехиометрию и архитектуру комплекса **31** [44, 45], аналоги которого неизвестны. В “трехпалубном” сэндвиче (средние плоскости макроциклов практически параллельны) этого комплекса, молекула КЭ удерживается исключительно за счет водородных связей (1,920-2,360Å) с двумя молекулами воды, координированными с соответствующими катионами  $\text{Li}^+$  — 1,876Å и 1,920Å. Комплекс **33** (2:2) воду не содержит, а координационная сфера катиона натрия “достраивается” (табл. 2) за счет бидентатных мостиковых хлорохромат-анионов [33, 44, 46].

Можно заключить, что в ряду комплексов КЭ **2** с хлорохроматами с ростом ионного радиуса катиона  $\text{M}^+$  изменяется стехиометрия комплексов (от 1:1 до 2:1), а связи  $\text{M}^+-\text{O}_{\text{эф}}$  удлиняются. Так, в случае “маленьких”  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , проявляющих координационные числа (КЧ) 6 и 7 (табл. 2), необходима (и, действительно, имеет место) дополнительная координация катиона с атомами кислорода (или галогена) аниона либо молекулами воды, а в сэндвичевых комплексах [31, 33, 34, 43, 44, 46] калия (**35**) и цезия (**37**) КЧ катионов возрастают до 10.

Интересно, что в кристалле сэндвичевого комплекса **45** ( $\text{K}^+-\text{O}_{\text{эф}}$  2,690-2,847Å) молекулы КЭ **4** ориентированы “голова к голове” либо “голова к хвосту” (50:50). Вместе с тем, в кристалле аналогичного комплекса **44** ( $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{эф}}$  2,431-2,652Å), несмотря на меньшее расстояние между лигандами, последние ориентированы исключительно “голова к голове”, что, однако, не приводит к заметному стерическому отталкиванию между ними [33, 37, 45, 46].

Наблюдаемые различия в стехиометрии и структурной организации комплексов **51-54** *цис*-изомеров КЭ **7** и **8** (табл. 2) обусловлены, можно полагать, природой катиона [33, 35, 39, 45]. Так, в кристалле комплекса **51** (1:1) катион калия (КЧ = 8) координирован с двумя атомами кислорода аниона, в то время как в комплексе **53** (2:2) комплексные катионы связаны анионными “мостиками” посредством контактов  $\text{Cs}^+-\text{O}_{\text{ан}}$  (КЧ = 9).

Характерно, что за исключением соединений **31** и **39** (табл. 2) молекулы воды не участвуют в организации структуры комплексов, полученных методом А.

Из-за плохой растворимости в воде бензо- и дибензоКЭ получить их комплексы с ГХ методом А достаточно трудно. Обсуждаемые комплексы (табл. 1, соединения **56-64**) были синтезированы смешением растворов КЭ **9-28** (а также для сопоставления КЭ **1-3**, **6-8**, получены комплексы **30**, **35**, **42**, **47**, **51**, **54**) и  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  в этилацетате (ЭА) [49] при комнатной температуре (метод Б, схема 4) [31-33, 35, 39, 41-43, 45, 46]. В большинстве случаев выпадение кристаллических осадков происходит практически мгновенно.

Простота метода Б определяется достаточной для достижения цели растворимостью  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  в ЭА, что выгодно отличает последний от других сложных эфиров, оказавшихся малоэффективными.

В рассматриваемом случае образование соответствующих комплексов ароматических КЭ (табл. 1) в существенной степени зависит от природы лиганда. Если бензо- (**9-12**) и дибензоКЭ **13-16** легко образуют кристаллические комплексы **56-62** [41, 42, 49], то при взаимодействии  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  с бифенильными (**17-19**, **26**), дифенилсульфидными (**20-22**, **27**, **28**) и дифенилсульфидными (**23-25**) КЭ удается выделить только комплексы **63** и **64** (табл. 1) гексадентатных КЭ **19** и **21**, соответственно [32, 33, 35, 41, 46]. В отличие от 4-нитро- и 4-бромпроизводных КЭ **10** и **12**, 4-аминогруппа КЭ **11** (а также его тетра- и пентадентатных гомологов) частично окисляется  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$ .

Отметим, что природа заместителя в положении “4” *o*-фенилена бензоКЭ оказывает заметное влияние на стехиометрию и организацию структуры образующихся комплексов. Так, в кристалле соединений **56** и **58** (1:1) комплексные катионы  $[\text{КЭ} \cdot \text{K}]^+$  координируются с атомами кислорода и(или) хлора двух анионов, расположенных по обе стороны макрокольца, образуя полимерные цепочки из чередующихся анионов и катионов (табл. 2) с тем лишь отличием, что в кристалле комплекса **58** (табл. 2) 4-бромпроизводного **12** полимерные цепочки связаны в слои вследствие необычного межмолекулярного контакта  $\text{Cl}-\text{Br}$  (3,40Å) [42]. Однако, стехиометрия и структура комплекса **57**, полученного из 4-нитропроизводного **10**, меняются кардинально — этот комплекс является димером (табл. 2), молекулы лигандов в кристалле ориентированы “голова к голове”, а катион дополнительно координирует с атомом кислорода нитрогруппы, что приводит к стэкинг-взаимодействию (3,47Å) между бензольными кольцами [45].

Одинаковые по составу (1:1) комплексы **60**, **61** и **64**, полученные из изомерных гексадентатных дибензоКЭ **14**, **15** и **21**, тем не менее, заметно отличаются (табл. 2) характером взаимодействий

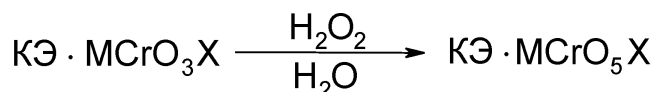


Схема 5

КЭ ··· К<sup>+</sup> ··· CrO<sub>3</sub>Cl, в зависимости от “симметричности” взаимного расположения бензольных колец в макрокольце КЭ [35, 41]. Так, отклонение катиона калия от средней плоскости шести атомов кислорода КЭ **14**, **15** и **21**, в соответствующих комплексах составляет 0,160А° (**60**), 0,110А° (**61**) и 0,895А° (**64**). В этом же ряду комплексов закономерно увеличивается средняя длина связи К<sup>+</sup>—О<sub>эф</sub> (от 2,678 до 2,975А°) и разность максимальной и минимальной длины этих связей — от 0,046 до 0,231А°. Интересно, что в кристалле комплекса **60** наблюдается контакт катиона К<sup>+</sup> с π-системой бензольного ядра соседнего лиганда, ответственный за образование своеобразных “стопок”. При этом, катион К<sup>+</sup> координирует с анионом только посредством атома хлора, в то время как в случае комплексов **61** и **64**, такое взаимодействие реализуется, в основном, с атомами кислорода и хлора хлорохромат-аниона.

Обнаруженное селективное комплексообразование КЭ с GX образующимися в водных растворах K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и соответствующих галогеноводородных кислот позволило нам модифицировать метод А, осуществив синтез комплексов ароматических КЭ в двухфазной системе “вода-органический растворитель” (метод В). На примерах комплексов **51** и **60** (табл. 1) показано, что они могут быть получены с выходами 61 и 58%, соответственно, при смешивании (20°С) растворов K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и HCl в воде и лиганда — в ЭА [33, 46]. Вместе с тем использование водного раствора “готового” KCrO<sub>3</sub>Cl позволяет повысить выходы указанных комплексов до 68-75%. Установлено также, что образующийся KCrO<sub>3</sub>Cl (см. выше) в виде комплекса с КЭ легко экстрагируется из водной фазы в дихлорметановый раствор последнего и выделяется упариванием растворителя.

Кроме того, интенсивным перемешиванием суспензии KCrO<sub>3</sub>Cl в кипящем CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, содержащем КЭ (метод Г), комплексы **51** и **60** получены с выходами 71 и 63%, соответственно [46]. Установлено, что выходы комплексов увеличиваются при избытке KCrO<sub>3</sub>Cl. Отметим, что эти результаты легли в основу разработанного нами эффективного способа селективного окисления спиртов до альдегидов (кетонов) суспензиями GX в органических растворителях, используя КЭ в качестве катализаторов межфазного переноса [25-28, 32, 33].

Комплексы **29-64** (табл. 1) представляют собой мало- либо негигроскопичные порошки различных оттенков желто-оранжевого цвета (слабо-коричневого в случае бромохроматов), устойчивые длительное время в отсутствие света и влаги, хорошо растворимые в ДМСО, ДМФА, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, хуже — в 1,4-диоксане, ацетоне

и диэтиловом эфире, плохо — в ЭА, *n*-гексане, бензоле и толуоле.

Стабильные кристаллические комплексы КЭ · ГДХ (**65-69**) синтезированы (табл. 1) окислением соответствующих комплексов КЭ · GX (**33-35**, **42** и **51**) 30%-ным пероксидом водорода при 0°С (метод Д, схема 5) с выходами 75-85% [31-33, 46].

Эти же комплексы (табл. 1) можно получить окислением (0°С) GX, образующихся в водных растворах K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и галогеноводородных кислот (схемы 2, 3) 30%-ным H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии стехиометрического количества соответствующих КЭ (метод Е) [31-33, 46].

В твердом состоянии либо в водном растворе ГДХ, в отличие от GX, неустойчивы. Дипероксо-комплексы **65-69** (густого синего либо сине-фиолетового цвета) близки по растворимости к соответствующим комплексам КЭ · GX, но разлагаются (табл. 1) при меньших температурах. Отметим, что длительное хранение твердых сухих дипероксо-комплексов КЭ не приводит к их спонтанным взрывам (либо разложению), как этого можно было ожидать. Вместе с тем нам пока не удалось вырастить кристаллы этих комплексов, пригодные для РСА.

Стабилизация ГДХ краун-эфирами и хорошая растворимость комплексов КЭ · ГДХ в некоторых неполярных растворителях позволяет надеяться на возможность конструирования на их основе новых каталитических систем, в которых подобные комплексы могут функционировать как переносчики кислорода [33].

В заключение отметим, что в условиях методов А-Е родственные КЭ соединения, а именно 1,4-диоксан, бензо-1,4-диоксан, нециклические аналоги (диметилловые эфиры олигоэтиленгликолей) и поданды комплексы с GX и ГДХ не образуют.

Нам представляется, что выявленные особенности комплексообразования КЭ с GX и ГДХ позволяют, варьируя состав и строение макротероциклов и природу соединений хрома (VI), получать комплексы, содержащие активированный “гость-окислитель” и сочетающие в себе преимущества металлокомплексных и межфазных катализаторов. С учетом данных РСА появляется возможность понять механизм воздействия факторов, определяющих организацию структуры (архитектуру) супрамолекулярного ансамбля на его реакционную способность. Эти вопросы мы наеемся подробно рассмотреть в последующих публикациях.

#### Экспериментальная часть

Температуры разложения комплексов определяли на приборе ПТП-1 в запаянных и открытых капиллярах, скорость нагревания составляла 4 °С/мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом четырехкрупном дифрактометре “Xcalibur 3” (MoKα, графитовый монохроматор, CCD детектор, ω-сканирование, 2θ<sub>макс</sub> = 58°).

Структуры комплексов расшифрованы прямым методом по комплексу программ SHELXTL [50].

Содержание хрома (VI) в полученных комплексах определяли прямым титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты по методике, описанной в [51]. Содержание хлора и брома определяли аргентометрически согласно [51]. Использовались: КЭ с содержанием основного вещества не менее 98% (ГЖХ, ТСХ); кислоты, хроматы, 30%-ный  $\text{H}_2\text{O}_2$  — квалификации х.ч. либо ч.д.а, растворители — ч.д.а.

**Метод А. Комплексы КЭ с фторохроматами (32, 34, 39, 41, 49)**

Быстро прибавляли ( $20^\circ\text{C}$ ) 30 ммоль (КЭ 2; комплексы состава 2:1) либо 15 ммоль (КЭ 3, 7 комплексы 1:1) КЭ при интенсивном перемешивании к раствору 7,5 ммоль дихромата и 3 мл 40%-ной HF в 20 мл воды. Мгновенно образовавшийся кристаллический осадок оранжевого цвета отфильтровывали, промывали на фильтре 2-3 мл холодной ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) воды, 5-10 мл холодного ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) эфира, хорошо отжимали, сушили 12 ч над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (10-20 мм рт. ст.), затем при  $40-50^\circ\text{C}$  (1-2 ч) до постоянной массы.

**Метод А. Комплексы КЭ с хлорохроматами (29-31, 33, 35, 37, 38, 40, 42-48, 50-55)**

Получали аналогично, прибавляя 60 ммоль (КЭ 1, 2, 4 и 5; комплексы 2:1) либо 30 ммоль (КЭ 3, 6-8; комплексы 1:1) КЭ к раствору 15 ммоль дихромата и 10 мл 35%-ной HCl в 50 мл воды.

**Метод А. Комплекс КЭ 2 с  $\text{KCrO}_3\text{Br}$  (36)**

Получали аналогично из 8,81 г (40 ммоль) КЭ 2 и раствора 2,94 г (10 ммоль)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 6,7 мл 46%-ной HBr в 33 мл воды.

**Метод Б. Комплексы КЭ с хлорохроматом калия (30, 35, 42, 47, 51, 54, 56-64)**

Смешивали (20  $^\circ\text{C}$ ) растворы 20 ммоль (1, 2, 13; комплексы состава 2:1) либо 10 ммоль (3, 6-10, 12, 14-16, 19, 21; комплексы 1:1) КЭ в 5-15 мл сухого ЭА и 10 ммоль  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  в 20 мл ЭА. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 3 мл холодного ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) этилацетата, 3-5 мл холодного ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) эфира, сушили ( $40-50^\circ\text{C}$ , 1-2 ч) до постоянной массы.

**Метод В. Комплекс КЭ 7 с  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  (51)**

К раствору 1,5 г (5,1 ммоль)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 3,8 мл 35%-ной HCl в 15 мл воды прибавляли раствор 4,18 г (11,2 ммоль) КЭ 7 в 15 мл ЭА. Интенсивно перемешивали 3 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 2 мл холодного ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) ЭА, 5 мл холодного ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) эфира, сушили ( $40-50^\circ\text{C}$ , 1-2 ч) до постоянной массы.

**Метод В. Комплекс КЭ 14 с  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  (60)**

Получали аналогично описанному для комплекса 51, используя раствор 4,04 г (11,2 ммоль) КЭ 14 в 50 мл ЭА.

**Метод Г. Комплекс КЭ 7 с  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  (51)**

При интенсивном перемешивании кипятили (5-6 ч) суспензию 6,0 г (34,4 ммоль) мелкорастертого  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$  в 100 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащего 7,1 г (18,9 ммоль) КЭ 7. Охлаждали до  $20^\circ\text{C}$ , избыток соли тщательно отфильтровывали, фильтрат упаривали (10-20 мм рт. ст.) досуха. Твердый остаток промывали 5 мл холодного ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) ЭА, 7 мл холодного ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) эфира, сушили ( $40-50^\circ\text{C}$ , 2 ч) до постоянной массы.

**Метод Д. Комплексы КЭ с галогенодипероксохроматами (65-69)**

К свежеприготовленной суспензии 15 ммоль комплекса 33-35, 42, 51 в 5 мл холодной ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) воды, при охлаждении льдом с солью и интенсивном перемешивании быстро приливали 7-10 мл охлажденного ( $0^\circ\text{C}$ ) 30%-ого  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Мгновенно образовавшийся кристаллический осадок синего цвета быстро отфильтровывали, промывали на фильтре 3 мл холодной ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ) воды, 5 мл холодного ( $0^\circ\text{C}$ ) эфира, сушили до постоянной массы 12 ч над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (10-20 мм рт. ст.).

**Метод Е. Комплексы КЭ с хлоридпероксохроматами (65, 67-69)**

К раствору 10,2 ммоль дихромата в 20-30 мл воды, поддерживая (охлаждение льдом с солью) температуру процесса не выше  $0^\circ\text{C}$ , при интенсивном перемешивании быстро и последовательно прибавляли 7 мл 35%-ной HCl, 20,4 ммоль (КЭ 2, комплексы состава 2:1) либо 10,2 ммоль (КЭ 3, 7, комплексы состава 1:1) КЭ и 10-14 мл охлажденного ( $0^\circ\text{C}$ ) 30%-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Продукты выделяли, как описано выше.

**Выводы**

1. Обнаружено, что в водных растворах дихроматов и галогеноводородных кислот, где реализуется равновесие “дихромат  $\rightleftharpoons$  галогенохромат”, алифатические и циклоалифатические краун-эфиры образуют комплексы исключительно с последним.

2. В зависимости от состава и строения краун-эфиров их комплексы с галогенохроматами щелочных металлов и аммония образуются в водных растворах, органических средах либо двухфазных системах.

3. Установлено влияние природы лиганда, катиона, галогена и растворителя на стехиометрию и организацию структуры (архитектуру) в кристаллах комплексов краун-эфиров с галогенохроматами.

4. Выявлено, что краун-эфиры стабилизируют галогендипероксохроматы в виде комплексов, образующихся при окислении пероксидом водорода соответствующих комплексов галогенохроматов.

**Литература**

1. Wiberg K.B. *Oxidation in organic chemistry. Part A.* — N.Y.: Academic Press, 1965. — P. 377.
2. Canielli G., Cardillo G. *Chromium oxidation in organic chemistry.* — Berlin: Springer Verlag, 1984. — P. 267.

3. Авербух Т.Д., Павлов П.Г. *Технология соединений хрома*. — Л.: Химия, 1967. — 336 с.
4. Баданян Ш.О., Минасян Т.Т., Вардапетян С.К. // *Усп. хим.* — 1987. — Т. 56, №8. — С. 1296-1323.
5. Coolton R. // *Coord. Chem. Rev.* — 1988. — Vol. 90. — P. 1-27.
6. Malito J. // *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A.* — 2003. — P. 165-190.
7. Freeman F. In: *Organic syntheses by oxidation with metal compounds*. — N.Y.: Plenum Press, 1986. — P. 441.
8. Corey E.J., Suggs J.W. // *Tetrahedron Letters*. — 1975. — №31. — P. 2647-2650.
9. Тутце Л., Айхер Т. *Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории*. — М.: Мир, 1999. — 704 с.
10. Corey E.J., Schmidt G. // *Tetrahedron Letters*. — 1979. — №5. — P. 399-402.
11. Collins J.S., Hess W.W., Frant F.S. // *Tetrahedron Letters*. — 1968. — Vol. 11, №30. — P. 3363-3366.
12. Firouzabadi H., Iranpoor N., Kiaeezadeh F., Toofan J. // *Tetrahedron*. — 1986. — Vol. 42, №2. — P. 719-722.
13. Хираока М. *Краун-соединения. Свойства и применение*. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
14. Вебер В., Гоккель Г. *Межфазный катализ в органическом синтезе*. — М.: Мир, 1980. — 327 с.
15. *Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение* / Под ред. Ч.М. Старкса. — М.: Химия, 1991. — 160 с.
16. Демлов Э., Демлов З. *Межфазный катализ*. — М.: Мир, 1987. — 485 с.
17. Котляр С.А., Федорова Г.В., Лукьяненко Н.Г. // *ЖОХ*. — 1987. — Т. 57, №11. — С. 2645-2646.
18. Котляр С.А., Федорова Г.В., Городнюк В.П., Лукьяненко Н.Г. // *ЖОХ*. — 1989. — Т. 59, №12. — С. 2799-27801.
19. Федорова Л.С., Новожилова Н.В., Тудоровская Г.Л. и др. // *ЖНХ*. — 1989. — Т. 34, №12. — С. 3066-3072.
20. Котляр С.А., Федорова Г.В., Городнюк В.П. и др. // *ЖОХ*. — 1989. — Т. 59, №8. — С. 1887-1888.
21. Федорова Г.В., Новожилова Н.В., Федорова Л.С. и др. // *ЖНХ*. — 1990. — Т. 35, №1. — С. 92-96.
22. А.с. 1517340 (1989) СССР.
23. А.с. 1608206 (1990) СССР.
24. А.с. 1633539 (1990) СССР.
25. Katalov G.L., Kotlyar S.A., Grigorash R.Ya. et al. In: *Oxygen- and Sulfur-containing Heterocycles*. Kartsev V.G., Ed. — Moscow: IBS PRESS, 2003. — Vol. 1. — P. 238-244.
26. Чуприн Г.Н., Котляр С.А., Кирияк А.В. и др. В сб.: *Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии* / Под ред. Д.Л.Рахманкулова. — Уфа: НТЦ РЕАКТИВ, 2002. — С. 76-80.
27. Котляр С.А., Чуприн Г.Н., Кирияк А.В. и др. В сб. *Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии* / Под ред. Д.Л.Рахманкулова. — Уфа: НТЦ РЕАКТИВ, 2002. — С. 173-177.
28. Чуприн Г.Н., Григораш Р.Я., Котляр С.А. и др. // *Башкирский хим. журн.* — 2003. — Т. 10, №3. — С.16-19.
29. Акбалина З.Ф., Кабальнова Н.Н., Злотский С.С. и др. // *ЖОХ*. — 2002. — Т. 72, вып. 3. — С. 481-482.
30. Акбалина З.Ф., Злотский С.С., Кабальнова Н.Н., Котляр С.А. // *ЖПХ*. — 2002. — Т. 75, вып. 7. — С. 1138-1139.
31. Kotlyar S.A., Chuprin G.N., Kiriya A.V. et al. // *XXVII Intern. Symposium on Macrocyclic Chemistry*. — Provo, USA, 2002. — P. A36.
32. Chuprin G.N., Kiriya A.V., Grygorash R.Ya. et al. // *XXVIII Intern. Symposium on Macrocyclic Chemistry*. — Gdansk, Poland, 2003. — P. 49.
33. Котляр С.А., Камалов Г.Л. // *XX Укр. конф. по орг. химии*. — Одесса, 2004. — С. 55.
34. Чуприн Г.Н., Кирияк А.В., Зубатюк Р.И. и др. // *Международ. симп. по супрамолекулярной химии*. — К., 2003. — С. 115-117.
35. Чуприн Г.Н., Кирияк А.В., Зубатюк Р.И. и др. // *Международ. симп. по супрамолекулярной химии*. — К., 2003. — С. 118-120.
36. Кирияк А.В., Чуприн Г.Н., Зубатюк Р.И. и др. // *Международ. симп. по супрамолекулярной химии*. — К., 2003. — С. 144-146.
37. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. et al. // *Acta Cryst. (E)*. — 2004. — Vol. 60. — P. m907-m909.
38. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. // *Acta Cryst. (E)*. — 2004. — Vol. 60. — P. m1015-m1016.
39. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. et al. // *Acta Cryst. (E)*. — 2004. — Vol. 60. — P. m1847-m1848.
40. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. // *Acta Cryst. (E)*. — 2005. — Vol. 61. — P. m293-m295.
41. Kotlyar S.A., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. et al. // *Acta Cryst. (E)*. — 2005. — Vol. 61. — P. m2163-m2165.
42. Kotlyar S.A., Shishkina S.V., Shishkin O.V. et al. // *Acta Cryst. (E)*. — 2006. — Vol. 62. — P. m120-m122.
43. Chuprin G.N., Kiriya A.V., Zhigalko M.V. et al. // *XIV Intern. Conf. "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"*. — Chisinau, Moldova, 2002. — P. 20.
44. Kiriya A.V., Zubatyuk R.I., Kotlyar S.A. et al. // *XXX Intern. Symp. on Macrocyclic Chemistry*. — Dresden, Germany, 2005. — P. 240.
45. Kotlyar S.A., Chuprin G.N., Kiriya A.V. et al. // *Moldavian-Polish-Ukrainian Symposium on Supramolecular Chemistry*. — Chisinau, Moldova, 2005. — P. 42.
46. Котляр С.А., Чуприн Г.Н., Кирияк А.В. и др. // *XXII Международ. Чугаевская конф. по координационной химии*. — Кишинев, Молдова, 2005. — С. 139-141.
47. Реми Г. *Курс неорганической химии. Т. 2*. — М.: Мир, 1966. — 836 с.
48. *Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти т. Т.5.* / Под ред. Г.Брауэра. — М.: Мир, 1985. — 360 с.
49. Котляр С.А., Чуприн Г.Н., Григораш Р.Я., Городнюк В.П. // *ЖОХ*. — 2000. — Т. 70, №5. — С. 871-872.
50. Sheldrick G.M. *SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data*. Rev.5.1. 1998.
51. Крешков А.П. *Основы аналитической химии*. — М.: Химия, 1976. — Т. 2. — 480 с.

Надійшла до редакції 16.02.2007 р.

Рентгеноструктурное исследование синтезированных комплексов проведено д.х.н., проф. О.В.Шишкиным, С.В.Шишкиной и Р.И.Зубатюком (НТК "Институт монокристаллов", Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, г. Харьков), которым авторы выражают искреннюю признательность за неоцененную помощь и плодотворное сотрудничество.