

## Экстракция технеция(VII) рецепторами на основе (тия)каликс[4]аренов

И. С. Антипин, И. Г. Тананаев, А. И. Коновалов

*ИГОРЬ СЕРГЕЕВИЧ АНТИПИН — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета. Область научных интересов: термодинамика межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярная химия, химия макроциклов. E-mail Igor.Antipin@ksu.ru*

420008 Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КГУ, тел. (8432)31-54-63, факс (8432)92-77-45.

*ИВАН ГУНДАРОВИЧ ТАНАНАЕВ — доктор химических наук, старший научный сотрудник Института физической химии РАН (ИФХ РАН), ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: радиохимия, химия актиноидов, обращение с радиоактивными отходами. E-mail tananaev@geokhi.ru*

119991 Москва, Ленинский просп., д. 31, ИФХ РАН, тел. (095)335-20-30, факс (095)335-20-30.

*АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ КОНОВАЛОВ — доктор химических наук, академик, председатель Президиума Казанского научного центра РАН. Область научных интересов: реакционная способность органических и элементоорганических соединений, супрамолекулярная химия. E-mail konovalov@knc.ru*

420111 Казань, ул. Лобачевского, д. 2/18, Президиум КазНЦ РАН, тел. (8432)92-75-97, факс (8432)92-77-45.

### Введение

Дизайн и синтез рецепторов на анионные субстраты привлекают все возрастающее внимание исследователей, работающих в области супрамолекулярной химии [1–6]. Эффективное связывание и селективный межфазный перенос пертехнетат-аниона важны с аналитической, технологической и экологической точек зрения.

Долгоживущий радиоизотоп  $^{99}\text{Tc}$  ( $\tau_{1/2}$   $2,13 \cdot 10^5$  лет) образуется при облучении  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$  нейтронами в ядерных реакциях как один из продуктов деления (выход — 0,6 г на 1 кг  $^{235}\text{U}$  при 50%-ном выгорании). В процессе экстракционной переработки облученного ядерного топлива он стабилизируется в семивалентном состоянии, и в азотнокислых растворах существует в виде анионов  $\text{TcO}_4^-$ . Пертехнетаты имеют высокую растворимость в воде (11,3 моль/л при 20 °С для  $\text{NaTcO}_4$ ) и низкую сорбцию отрицательно заряженными поверхностями. Большой период полураспада и подвижность в поверхностных и приповерхностных слоях земной коры делают пертехнетат-ион одним из наиболее опасных радиоактивных загрязнителей окружающей среды.  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  широко применяют в медицинской диагностике (метод эмиссионной компьютерной томографии) [7, 8]. Однако создание синтетических рецепторов и экстрагентов для большого ( $r = 2,52 \text{ \AA}$  [2],  $2,42 \text{ \AA}$  [9]) и делокализованного аниона несомненно представляет собой непростую задачу.

### Механизм экстракции $\text{Tc(VII)}$

В настоящее время существуют два принципиальных подхода к экстракции  $\text{Tc(VII)}$  рецепторами на анионные субстраты [1–6]. Они базируются на двух различных ее механизмах: ионнопарном и координационном. В первом случае связывание и межфазный перенос осуществляется за счет образования ионной пары с липофильным катионом, во втором —  $\text{Tc(VII)}$  образует в качестве кислоты Льюиса комплексы с нейтральными  $n$ -донорными растворителями и лигандами.

По характеру извлечения ионные ассоциаты можно подразделить на две группы: ассоциаты, образованные за счет электростатических взаимодействий с липофильным органическим катионом; ассоциаты, содержащие в качестве катиона протонированные формы лиганда, в которых возможна реализация и электростатических взаимодействий, и водородного связывания. В первой группе экстракция иона  $\text{TcO}_4^-$  обусловлена высокой растворимостью образующегося ассоциата в органической фазе. В качестве катионов использовали тетрафениларсоний  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ , трифенилфосфоний  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ , гуанидиниевые [10–12] и четвертичные аммонийные катионы [13], а также липофильные катионы, образованные неорганическим ионом и макроциклическим лигандом, например краун-эфирами [14–16] или каликскраун-эфирами [17, 18]. Во второй группе ассоциатов роль катиона выполняет протонированный лиганд, содержащий сильные протон-акцепторные группы, как правило амины [10–12]. Отличительная особенность ионнопарной экстракции — конкурентное влияние других присутствующих в растворе анионов на экстракционное извлечение технеция и достаточно невысокая селективность, обусловленная в основном различиями в энергиях гидратации соответствующих анионов.

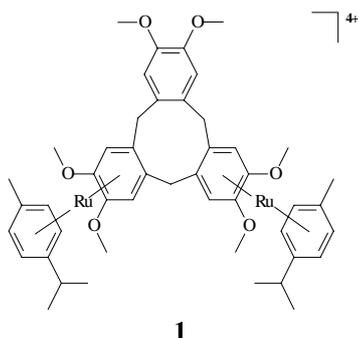
Координационный механизм экстракции обусловлен способностью  $\text{Tc(VII)}$  [19] координировать электронодонорные лиганды за счет донорно-акцепторных взаимодействий, изменяя при этом свою координационную сферу с тетраэдрической на октаэдрическую, что хорошо изучено на примере его ближайшего аналога иона  $\text{ReO}_4^-$  [20–22]. По этому механизму, по-видимому,  $\text{Tc(VII)}$  экстрагируется такими растворителями как спирты, кетоны, триалкилфосфаты, замещенные пиридины и др. из слабых кислотных и щелочных сред.

Однако низкая плотность заряда в пертехнетат-ионе не позволяет достичь больших значений энергий взаимодействия с лигандом и получить существенный выигрыш в энтальпийной составляющей процесса.

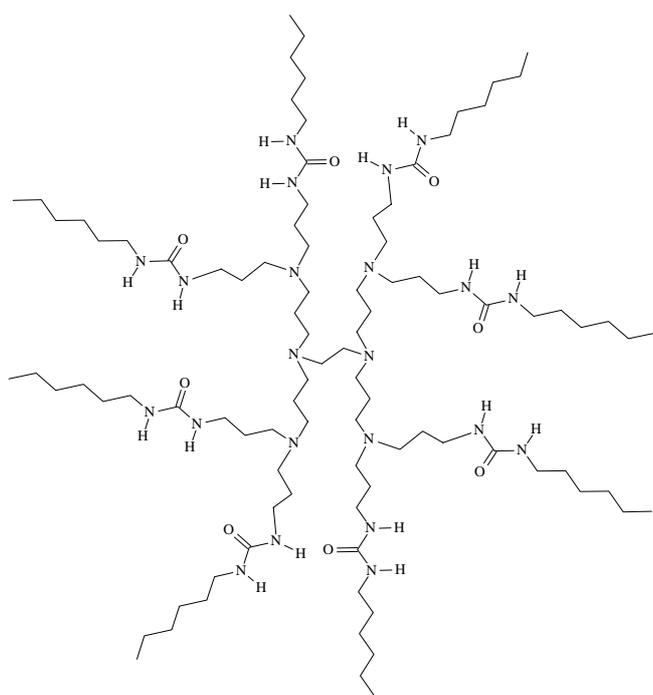
Реальный путь достижения высоких констант связывания и экстракции в этом случае может состоять в уменьшении негативного вклада в энтропию комплексообразования за счет использования макроциклических структур, имеющих предорганизованные молекулярные полости, несущие строго ориентированные в пространстве центры связывания и способные осуществлять кооперативное связывание.

### Макроциклические экстрагенты

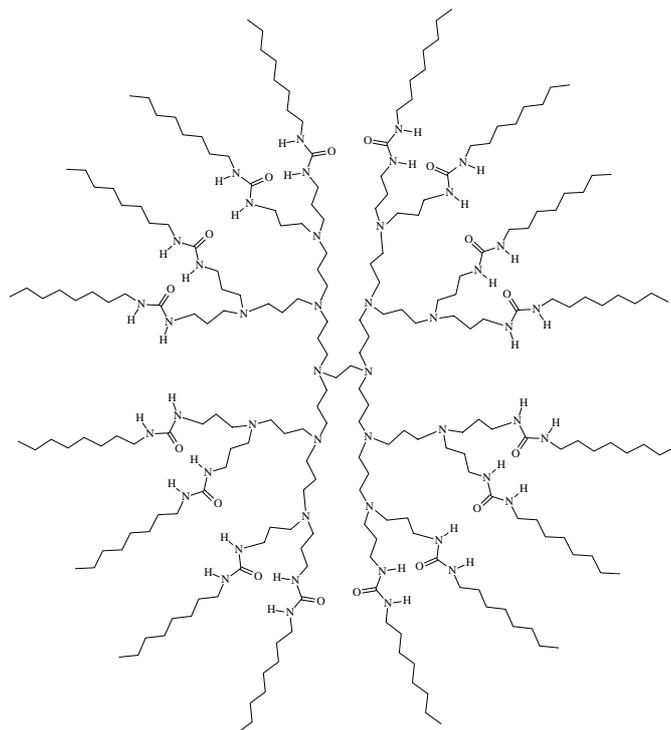
Молекулы циклотривератрилена **1** с чашеобразной структурой, имеющие положительный заряд благодаря образованию бис- и трис-металлических  $\pi$ -комплексов, проявили высокую рецепторную способность по отношению к тетраэдрическим анионам  $\text{MO}_4^-$  ( $M = \text{Cl}, \text{Re}, \text{Tc}$ ) [1, 23]. Изучение их экстракционного поведения показало, что на экстракцию пертехнетата и перренната не оказывают существенного влияния анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , находящиеся в 3–10-кратном избытке. Экстрагируемость  $\text{TcO}_4^-$  несколько выше по сравнению с  $\text{ReO}_4^-$  (84 и 71%, соответственно), что может быть связано с меньшей величиной свободной энергии гидратации (–252 и –330 кДж/моль, соответственно [2]).



**1**



**2**

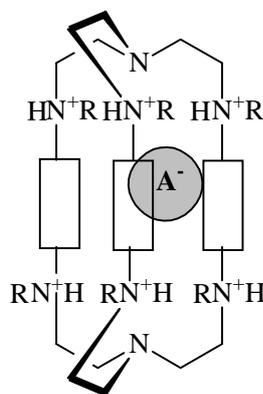


**3**

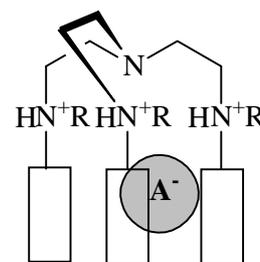
Дендримеры второго **2** и третьего **3** поколений, содержащие концевые липофильные N-алкильные фрагменты карбамида, были синтезированы из коммерчески доступных полиаминоамидных и полипропиленоминных дендримеров и исследованы в качестве экстрагентов  $\text{TcO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$  [24]. Они оказались достаточно эффективными, их экстракционная способность возрастает с ростом кислотности среды и степени протонирования дендримера. Причем дендримеры третьего поколения, имеющие большее число потенциальных связывающих фрагментов, оказались эффективными. Все эти факты указывают на ионнопарный механизм экстракции, в котором в качестве противоионов выступают липофильные протонированные формы изученных дендримеров.

Экстрагенты на основе криптанов **4** и триподандов **5** потенциально способны образовывать комплексы включения с пертехнетат-ионом [25, 26].

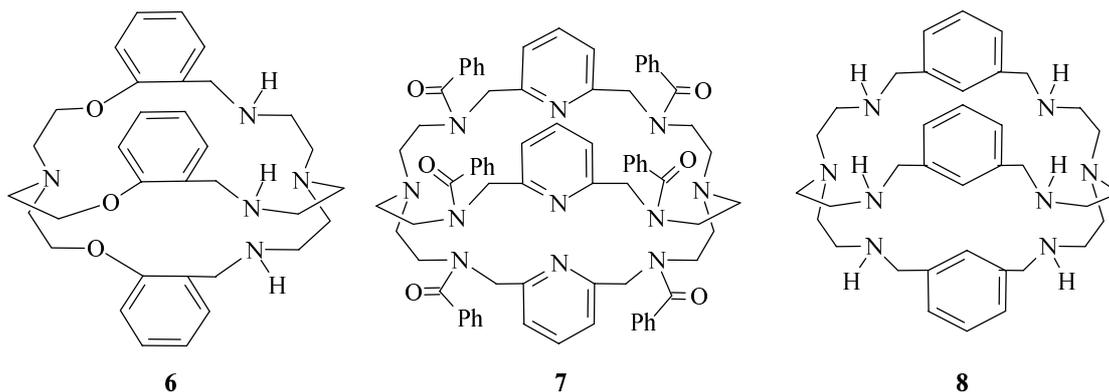
Наиболее эффективными оказались аминокриптан **6**, содержащий триэтаноламинные и трис-(2-



**4**



**5**



аминоэтил)аминные мостиковые фрагменты, соединенные метаксиллильными спейсерами. Максимальный эффект наблюдается в нейтральной среде (рН 7,4). Увеличение кислотности и степени протонирования криптанов привело к снижению степени экстракции, хотя константы комплексобразования, определенные рН-метрически в воде, возрастают.

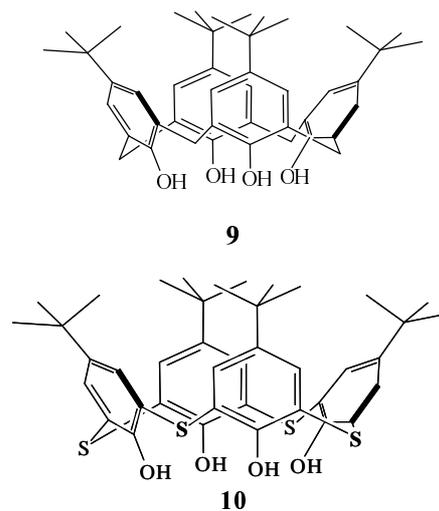
Такое поведение может быть связано с вымыванием протонированного лиганда в водную фазу из-за его недостаточной липофильности. Только для малоосновного амидокриптана **7**, неспособного экстрагировать  $TcO_4^-$  в нейтральных средах, наблюдалось увеличение экстракции с ростом кислотности среды (до рН 2). Все это указывает на ионнопарный механизм связывания через образование протонированной формы макроцикла, что подтвердили данные рентгеноструктурного анализа. Внутри полости макроцикла находится не анион, а молекулы воды, образующие прочные водородные связи с атомами азота. Единственный пример включения аниона в макроциклическую полость был установлен в комплексе гексапротонированного криптанда **8** с тетраэдрическими перенат и перхлорат анионами [26].

### Рецепторы на основе каликсаренов

Подход, основанный на формировании предорганизованных молекулярных полостей, был применен нами для создания новых комплексообразователей  $TcO_4^-$  на основе каликс[4]аренов [27].

Каликс[4]арен **9** и тиакаликс[4]арен **10** — трехмерные каркасные структуры, представляющие собой удобные молекулярные платформы для создания предорганизованных рецепторных структур [28—30]. Пре-

имущества их применения для конструирования рецепторов состоят в следующем: доступность исходных макроциклов, получаемых одностадийным синтезом; нетоксичность каликсареновой платформы; способность включать небольшие органические молекулы в свою молекулярную полость; уникальные возможности функционализации макроцикла и широкого варьирования гидрофильно-липофильных свойств; существование нескольких конформаций, способных фиксировать требуемую пространственную ориентацию центров связывания (см. схему).



Селективная функционализация верхнего и нижнего обода макроцикла подходящими гетероатомными группами позволяет многократно повысить эффективность и селективность связывания ионных частиц

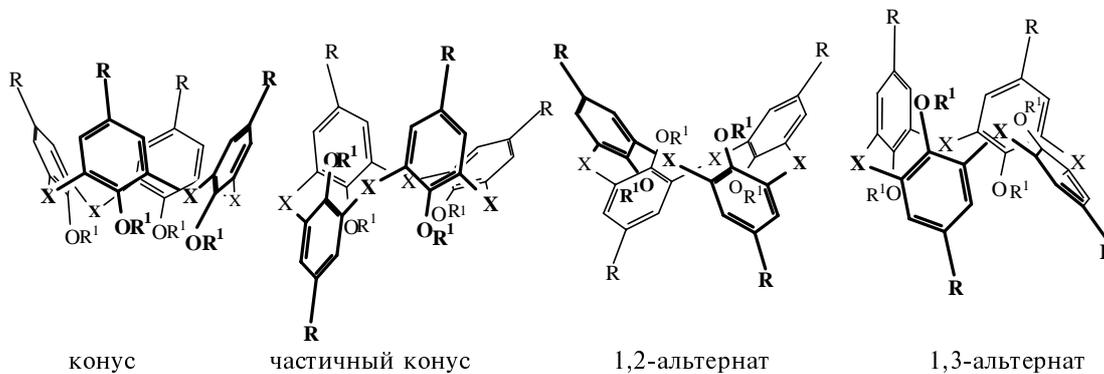
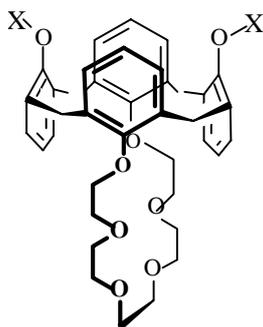
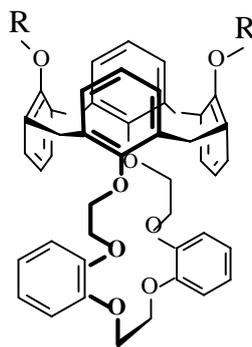


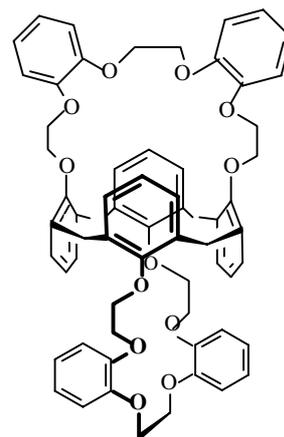
Схема. Конформации каликс[4]арена



11



12

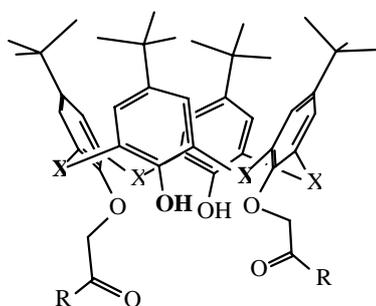


13

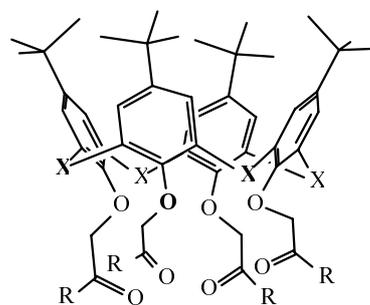
[28–30], причем селективность существенно зависит от пространственного расположения центров связывания, закрепленных на макроциклической платформе [31, 32]. Функционализированные калексарены используют для селективной экстракции как трансураниевых элементов (ТУЭ) [33–35], так и искусственных радионуклидов Cs и Sr [35–37]. В работе [38] было проведено сравнение наиболее эффективных экстрагентов — дикарболлидов, краун-эфиров, функционализированных калексаренов, и показано, что последние являются более предпочтительными экстрагентами цезия из сильноокислых сред. Наибольшую Cs<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> селективность (>30000) продемонстрировали калекс[4]краун-6-эфиры **11–13**, объединяющие в одной молекуле и калексареновую, и краунэфирную структуры [37, 39, 40]. Эти макроциклы используют для извлечения изотопа <sup>137</sup>Cs из радиоактивных отходов, в которых содержание Na<sup>+</sup> на несколько порядков превосходит содержание извлекаемого иона Cs<sup>+</sup>.

Высокие значения Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> селективности (до 30000) были достигнуты на примере амидопроизводных калекс[6]- и [8]-аренов [41, 42] (для сравнения, Sr<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> селективность дициклогексил-18-краун-6 равна 47).

Нами была синтезирована серия ди- (**14**) и тетразамещенных (**15–17**) производных калекс[4]арена и триакаликс[4]арена, содержащих сложноэфирные и кетонные группы на нижнем ободе макроцикла [27]:



14: X = CH<sub>2</sub>, R = OEt



15: X = CH<sub>2</sub>, R = OEt  
16: X = CH<sub>2</sub>, R = CH<sub>3</sub>  
17: X = S, R = OEt

Из всех возможных конформаций калекс[4]арена для экстракционных исследований была выбрана конформация «конус», в которой все четыре функциональные группы расположены с одной стороны от макроциклической плоскости, образованной мостиковыми группами X. Эта конформация позволяет реализовывать кооперативное взаимодействие всех четырех участков связывания хозяина с гостем.

Экстракционная способность синтезированных макроциклических соединений была изучена методом двухфазной экстракции в системе вода—1,2-дихлорэтан (ДХЭ). В таблице приведены значения логарифмов констант распределения Tc(VII) lgD<sub>Tc</sub> между водой и органической фазой, представляющей собой 0,025 M раствор калексаренов **14–17** в ДХЭ, при различных концентрациях кислоты и щелочи в экстрагируемом растворе.

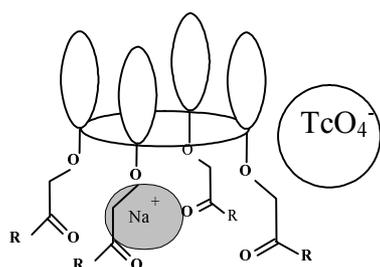
Прежде всего следует отметить проявление макроциклического кооперативного эффекта, при котором фрагменты, обладающие слабыми комплексообразующими свойствами, в составе калексарена за счет пространственной предорганизации образуют эффективную комплексообразующую систему. Это наглядно видно на примере калексаренов **14, 15**, имеющих различное число и предорганизацию сложноэфирных групп. Известно, что эфиры в отличие от алифатических кетонов, практически не экстрагируют пертехне-

Логарифмы констант распределения Tc(VII)  $\lg D_{Tc}$  в системе вода—0,025 M раствор лигандов 14—17 в ДХЭ при различных концентрациях кислоты и щелочи

L	$\lg D_{Tc}$ при $[HNO_3], M$					$\lg D_{Tc}$ при $[NaOH], M$			
	0,001	0,01	0,1	0,5	1	0,1	1	1 + 1 M NaNO <sub>3</sub>	1 + 2 M NaNO <sub>3</sub>
14	-1,00	-1,00	-0,97	—	—	нет	нет	нет	нет
15	0,51	0,26	0,02	0,004	-0,07	0,97	2,56	2,15	2,01
16	—	1,22	—	0,928	0,658	2,31	>4	2,07	2,03
17	—	-1,28	-1,35	-1,49	—	осадок	осадок	осадок	осадок

тат-ионы [10—12]. Диэфир на каликсареновой платформе **14** также не проявил сколько-нибудь значительную экстракционную способность. Картина резко меняется для тетраэфира **15**. За счет пространственной предорганизации четырех сложноэфирных групп он становится эффективным экстрагентом Tc(VII) и в кислой, и в щелочной средах. Аналогичный эффект четко просматривается и на примере тетракетона **16**, поскольку алифатические кетоны при концентрации 0,025 M не способны экстрагировать технеций в органическую фазу.

Исследованные тетразамещенные соединения в щелочной среде обладают высокой экстракционной способностью пертехнетат-ионов (для **17** экстракцию в щелочной среде количественно изучить не удалось из-за образования осадка). Во всех случаях увеличение концентрации NaOH в водной фазе приводит к росту констант распределения, что может свидетельствовать о ионнопарном механизме экстракции пертехнетат-аниона изученными лигандами. Каликсаренами связывается Na<sup>+</sup>, а пертехнетат-анион переходит в органическую фазу в качестве противоиона, образовавшегося в результате комплексообразования липофильного катиона. Возможная структура комплекса каликсаренов **15**, **16** с NaTcO<sub>4</sub>, где малые эллипсы означают 4-*трет*-бутилфенильные фрагменты, приведена ниже:



Подтверждают предполагаемый механизм экстракции данные по изучению влияния солевого фона на экстракцию Tc(VII). Введение в водную фазу конкурирующего нитрат-аниона приводит к падению коэффициентов распределения. Однако это влияние не столь значительное, что связано с большими различиями в энергиях гидратации пертехнетата и нитрат-анионов. Гидрофильный нитрат-анион труднее переходит в органическую фазу. Кроме того, рентгеноструктурное исследование комплекса каликсарена **15** с

натриевой солью перрената (NaReO<sub>4</sub>) [43], являющегося ближайшим аналогом пертехнетат-аниона, показало, что катион натрия локализуется в полости, образованной латеральными заместителями на нижнем ободе макроцикла. Расстояние между атомами натрия и рения составляет 7,69 Å, что свидетельствует об образовании ионной пары подобной той, которая характерна для перрената и пертехнетата тетрабутиламмония [44, 45].

В отличие от экстракционной способности Tc(VII) в щелочных средах в кислых средах экстракционная способность синтезированных макроциклов зависит от ряда факторов: кислотности водной фазы, типа макроциклической платформы и природы центров связывания. Исследование влияния содержания азотной кислоты в водной фазе на экстракцию технеция(VII) растворами каликс[4]аренов **15—17** показало, что в диапазоне концентраций от 10<sup>-3</sup> M до 1 M коэффициенты распределения  $D_{Tc}$  уменьшаются. Это не согласуется с ионнопарным механизмом экстракции, обусловленным образованием ионных ассоциатов типа LH<sup>+</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> за счет протонирования лиганда. В этом случае с ростом концентрации протонов увеличивается доля протонированной формы и степень экстракции аниона должна возрастать, что, например, наблюдается для дендримеров [24], амидокриптанов [25]. Поскольку другие катионы в растворе отсутствуют, по-видимому, донорные центры (карбонильные группы) рассматриваемых рецепторов принимают участие в координации пертехнетат-аниона через образование комплекса включения. Об этом свидетельствует стехиометрия (1:1) образующегося в органической фазе комплекса между макроциклом **16** и Tc(VII) [27], а также наблюдаемый макроциклический кооперативный эффект.

Очевидно, что при образовании комплексов включения принципиально важное значение имеет пространственная комплементарность между хозяином и гостем. В связи с этим обращает на себя внимание сильное влияние типа макроциклической платформы. Замена каликс[4]ареновой матрицы на тиакаликс[4]ареновую приводит (макроциклы **15** и **17**) к резкому ослаблению экстракционной способности.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что изученные тетразамещенные по нижнему ободе каликс[4]арены, содержащие карбонильные группы, являются селективными и эффективными экстра-

гентами для извлечения Tc(VII) как из щелочных, так и из кислотных радиоактивных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (03-03-96185, 04-03-32178), грантов Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-2030.2003.3, НШ-1693.2003.3), фонда содействия отечественной науке, совместной российско-американской программы BRNE «Фундаментальные исследования и высшее образование» (REC-007) и Министерства энергетики США RUC2-20010-МО-04.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Atwood J.L., Holman K.T., Steed J.W. Chem. Comm., 1996, p. 1401–1407.
2. Supramolecular Chemistry of Anions. Eds. A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana. Weinheim: WILEY-VCH, 1997, 480 p.
3. Schmidtchen F.P., Berger M. Chem. Rev., 1997, v. 97, p. 1609–1646.
4. Beer P.D., Gale P.A. Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 2001, v. 40, p. 487–516.
5. Hosseini M.W. Coord. Chem. Revs, 2003, v. 240, p. 157–166.
6. Zlatuskova P., Stibor I., Tkadlecova M., Lhotak P. Tetrahedron, 2004, v. 60, p. 11383–11390.
7. Parker D. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. Eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, J.M. Lehn. Oxford: Pergamon, 1996, p. 487–536.
8. Jurisson S.S., Lydon J.D. Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 2205–2218.
9. Meyer G., Hoppe R. Z. Anorg. allgem. chem., 1976, v. 420, p. 40–50.
10. Аналитическая химия элементов. Технеций, прометий, астат, франций. Под ред. А.П. Виноградова. М.: Наука, 1966, 307 с.
11. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций. М.: Наука, 1981, 147 с.
12. Topics in Current Chemistry. Eds. K. Yoshihara, T. Omori. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1996, v. 176, 301 p.
13. Rohal K.M., Van Seggen D.M., Clark J.F. e. a. Solv. Extr. Ion Exch., 1996, v. 14, p. 401–416.
14. Корсунов Г.В., Крылов И.С. Радиохимия, 1984, т. 26, p. 408–414.
15. Jalhoom M.G. Radiochim. Acta, 1986, v. 39, p. 195–202.
16. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. Solv. Extr. Ion Exch., 1991, v. 9, p. 1–25.
17. Grunder M., Dozol J.F., Asfari Z., Vicens J. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1999, v. 241, p. 59–67.
18. Thuery P., Nierlich M., Asfari Z. e. a. Polyhedron, 2000, v. 19, p. 1749–1756.
19. Gerber T.I.A., Kemp H.J., du Preez J.G.H. e. a. Inorg. Chim. Acta, 1992, v. 202, p. 191–196.
20. Herrmann W.A., Thiel W.R., Kuhn F.E. e. a. Inorg. Chem., 1993, v. 32, p. 5188–5194.
21. Herrmann W.A., Poesky P.W., Kuhn F.E. e. a. Ibid., 1995, v. 34, p. 4701–4707.
22. Kiprof P., Herrmann W.A., Kuhn F.E. e. a. Bull. Soc. Chim. Fr., 1992, v. 129, p. 655–659.
23. Holman K.T., Halihan M.M., Steed J.W., Atwood J.L. J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, p. 7848–7849.
24. Stephan H., Spies H., Johannsen B. e. a. Chem. Commun., 1999, p. 1875–1876.
25. Stefan H., Gloe K., Kraus W. e. a. In: Fundamentals and applications of anion separations. Eds. R.P. Singh, B.A. Moyer. NY: Kluwer Publishers, 2004, p. 121–129.
26. Farrell D., Gloe K., Gloe K. e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2003, p. 1961–1968.
27. Антипин И.С., Соловьева С.Е., Стойков И.И. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2004, с. 124–129.
28. Gutsche C.D. Calixarenes Revisited, Monographs in Supramolecular Chemistry. Ed. J.F. Stoddart, London: RSC, 1998, 233 p.
29. Calixarenes in Action. Eds. L. Mandolini, R. Ungaro. London: Imperial College, 2000, 271 p.
30. Calixarenes 2001. Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001, 683 p.
31. Iki N., Narumi F., Fujimoto T. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2., 1998, p. 2745–2750.
32. Stoikov I.I., Omran O.A., Solovieva S.E. e. a. Tetrahedron, 2003, v. 59, p. 1469–1476.
33. McKervey M. A., Schwing-Weill M.-J., Arnaud-Neu F. In: Comprehensive supramolecular chemistry. Ed. G.W. Gokel. Pergamon: Oxford, 1996, v. 1, p. 537–603.
34. Ludwig R. Fresenius J. Anal. Chem., 2000, v. 367, p. 103–128.
35. Schwing-Weill M.-J., Arnaud-Neu F. Gazz. Chim. Ital., 1997, v. 127, p. 687–692.
36. Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.-J., Dozol J.F. In: Calixarenes 2001. Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 642–662.
37. FR Patent 93-4566930419, WO 94FR432 940418, Chem. Abstr., 1995, v. 122, 239730.
38. Dozol J.F., Dozol M., Macias R.M. J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem., 2000, v. 38, p. 1–22.
39. Lamare V., Dozol J.-F., Ugozelli F. e. a. Eur. J. Org. Chem., 1998, p. 1559–1568.
40. Lamare V., Dozol J.-F., Fuangwasdi S. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2., 1999, p. 271–284.
41. Fanni S., Arnaud-Neu F., McKervey M. A. e. a. Tetrahedron Lett., 1996, v. 37, p. 7975–7978.
42. Casnati A., Barbosa S., Rouquette H. e. a. J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 12182–12190.
43. Zhou Z., Xing Y., Wu Y. J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem., 1999, v. 34, p. 219–231.
44. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Герман К.Э., Григорьев М.С. Докл. АН, 1987, т. 293, с. 101–104.
45. Герман К.Э., Григорьев М.С., Кузина А.Ф., Спицын В.И. Ж. неорган. химии, 1987, т. 32, с. 1089–1095.