

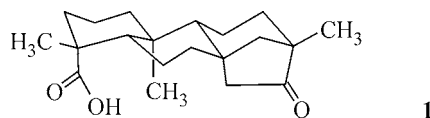
УДК 547.913.6+548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ ДИТЕРПЕНОИДА
ИЗОСТЕВИОЛА С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**© 2007 **О.В. Андреева, Б.Ф. Гарифуллин, А.Т. Губайдуллин, В.А. Альфонсов,
В.Е. Катаев*, Д.В. Рыжиков***Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН**Статья поступила 23 марта 2007 г.*

Получены и охарактеризованы методом РСА кристаллические комплексы включения дитерпеноида изостевиола (*энт*-16-кетобейеран-19-овая кислота) с индивидуальными бензолом, *о*-, *м*-, *п*-ксилолами, этилбензолом, изопропилбензолом, *о*- и *м*-нитроанилинами, бензальдегидом, стиролом, нафталином. Методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР ¹H установлено, что изостевиол селективно связывает с образованием кристаллических комплексов включения толуол из эквимольной смеси бензол—толуол, *о*-ксилол из промышленной смеси ксилолов, *о*- и *м*-нитроанилины из их смеси с *п*-нитроанилином, а также стирол из смесей стирол—этилбензол и стирол—изопропилбензол.

Ключевые слова: комплексы включения, клатраты, дитерпеноиды, изостевиол, селективность, связывание.

В настоящее время известно большое количество кристаллических комплексов включения, которые можно подразделить на два типа [1]. К первому относятся комплексы, в которых молекула гостя располагается в эндоциклической полости молекулы хозяина, являющегося, например, макроциклом. К таким хозяевам относятся циклодекстрины [2—5], кукурбитурилы [6], гетерокаликсарены [7], другие циклофаны различного строения [8, 9]. Ко второму типу относятся клатраты, в которых молекулы гостей располагаются в полостях кристаллической решетки и окружены несколькими молекулами соединения хозяина. Наиболее известными среди них являются клатраты, образованные мочевиной и тиомочевиной [1, 10, 11], а среди природных соединений — холевой [12—15], дезоксихолевой [16], литохолевой [17], норжелчными кислотами [18, 19], а также различными амидами желчных кислот [20—22]. К числу подобных клатратов относятся и кристаллические комплексы включения дитерпеноида изостевиола **1** (*энт*-16-кетобейеран-19-овая кислота) с анилином, диметиланилином и толуолом [23, 24].



В настоящей статье мы сообщаем о получении новых кристаллических комплексов включения **2—12** изостевиола **1** с бензолом (**2**), *орто*-, *мета*-, *пара*-толуолом (**3—5**), стиролом (**6**), этилбензолом (**7**), бензальдегидом (**8**), нафталином (**9**), *орто*-, *мета*-нитроанилином (**10, 11**) и изопропилбензолом (**12**). Кроме того, нами обнаружена способность изостевиола **1** к селективному связыванию некоторых ароматических соединений из их смесей.

* E-mail: kataev@iopc.knc.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **2, 3, 6, 8—11** проведен в Отделении рентгеноструктурных исследований Центра коллективного пользования САЦ на базе Лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Кристаллографические характеристики соединений, параметры экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1. Эксперименты выполнены на автоматическом четырехкружном дифрактометре CAD-4 фирмы Nonius B.V. при температуре 20 °С (графитовый монохроматор, излучение λCuK_α — для кристаллов соединений **2, 3, 6, 8, 9, 11** и λMoK_α — для кристалла соединения **10**), предварительная обработка данных проведена с использованием программы MolEN [25] на компьютере AlphaStation 200. Падения интенсивности трех контрольных отражений за время съемки экспериментов не наблюдали. Учет поглощения не выполняли ввиду его малости. Все структуры расшифрованы прямым методом по программе SIR [26] и уточнены вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении с использованием программ SHELXL-97 [27], WinGX [28]. Координаты атомов водорода гидроксильных и аминогрупп выявлены из разностных рядов электронной плотности (остальные атомы водорода рассчитаны на основе стереохимических критериев) и уточнены по модели "наездника". Анализ межмолекулярных взаимодействий и рис. 1 выполнены с использованием программы PLATON [29].

Координаты атомов структур **2, 3, 6, 8—11** и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; номера депозита CCDC 639824-639830 соответственно). Абсолютная конфигурация молекул в кристаллах соединений определена на основе сравнения с конфигурацией изостевиола **1** [30].

ИК спектры комплексов **2—12** записаны на спектрофотометре UR-20 в интервале 400—3600 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H получены на приборах Avance 600 и Bruker WM 250. Использовали

Т а б л и ц а 1

Параметры кристаллов комплексов включения **2, 3, 6, 8, 9—11** и условия рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	2	3	6	8
Цвет, габитус	Бесцветные, призматической формы			
Брутто-формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$ $1/2(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$ $1/2(\text{C}_8\text{H}_{10})$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$ $1/2(\text{C}_8\text{H}_8)$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$ $1/2(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})$
Молекулярный вес	357,49	371,52	370,51	371,50
Сингония	Тетрагональная			
Пространственная группа	$P 4_3 2_1 2$			
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}$	10,868(6), 10,868(6), 34,710(9)	10,855(4), 10,855(3), 35,815(1)	10,834(2), 10,834(3), 35,050(5)	10,834(6), 10,834(8), 34,95(3)
Объем, Å^3	4100(3)	4220(2)	4114(1)	4102(5)
Z	8	8	8	8
Плотность (расч.), $\text{г}/\text{см}^3$	1,16	1,17	1,20	1,20
Коэффициент поглощения, см^{-1}	5,86	5,86	6,01	6,24
$F(000)$	1560	1624	1616	1616
Измерено отражений	4637	3974	10559	3850
Число независимых отражений $c I > 2\sigma(I)$	2112	1502	1086	1283
Окончательные значения факторов расхожимости	$R = 0,0667$, $R_w = 0,1546$	$R = 0,0672$, $R_w = 0,1572$	$R = 0,0633$, $R_w = 0,1422$	$R = 0,0960$, $R_w = 0,2191$
Параметр подгонки	1,031	0,951	0,990	0,954
Число уточняемых параметров	264	247	240	228

О к о н ч а н и е т а б л. 1

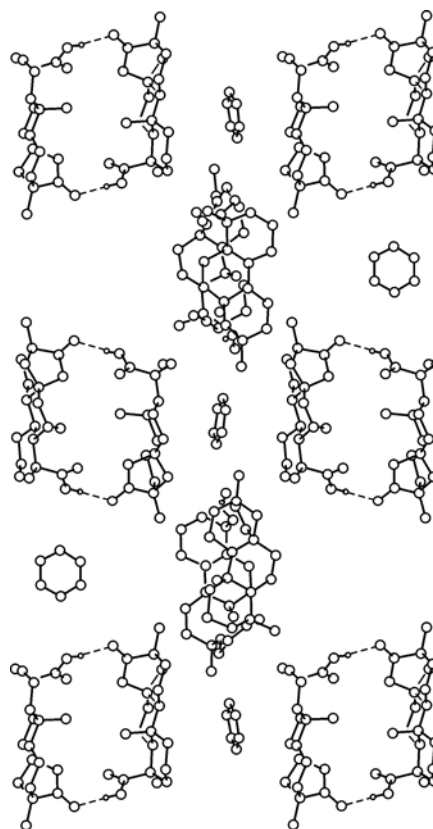
Параметр	9	10	11
Цвет, габитус	Бесцветные, призматической формы		Оранжевые
Брутто-формула	$C_{20}H_{30}O_3 \cdot 1/2(C_{10}H_8)$	$C_{20}H_{30}O_3 \cdot 1/2(C_6H_6N_2O_2)$	$C_{20}H_{30}O_3 \cdot 1/2(C_6H_6N_2O_2)$
Молекулярный вес	382,52	387,53	387,50
Сингония	Тетрагональная		
Пространственная группа	$P 4_3 2_1 2$		
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \text{Å}$	10,862(7), 10,862(7), 36,08(2)	10,841(2), 10,841(2), 35,657(5)	10,763(7), 10,763(7), 35,83(3)
Объем, Å^3	4257(5)	4191(1)	4151(5)
Z	8	8	8
Плотность (расч.), г/см^3	1,19	1,23	1,24
Коэффициент поглощения, см^{-1}	5,98	0,76	6,70
$F(000)$	1664	1656	1680
Измерено отражений	6547	3717	4527
Число независимых отражений $c I > 2\sigma(I)$	1923	860	2070
Окончательные значения факторов расхожимости	$R = 0,0945,$ $R_w = 0,2168$	$R = 0,0776,$ $R_w = 0,1890$	$R = 0,0708,$ $R_w = 0,1665$
Параметр подгонки	1,053	0,915	0,967
Число уточняемых параметров	254	261	265

газовый хроматограф "Хром" с пламенно-ионизационным детектором и колонкой длиной 2,4 м, наполненной хроматоном N-AW-DMCS с примесью сквалана (5 %). Температура анализа 92 °С в термостате колонок и 150 °С в испарителе. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Кристаллические комплексы включения изостевиола 2—8, 12: 0,1 г (0,314 ммоль) изостевиола **1** смешали с 0,5 мл ароматического соединения, нагрели с обратным холодильником на масляной бане до закипания смеси. Выпавшие при медленном охлаждении кристаллы отфильтровали, промыли петролейным эфиром, сушили на бумажном фильтре.

Кристаллические комплексы включения изостевиола 9—11: 0,1 г (0,314 ммоль) изостевиола **1** и 0,157 ммоль кристаллического ароматического соединения смешали с 0,5 мл метанола, нагрели с обратным холодильником до закипания смеси. После добавления метанола до полного растворения изостевиола смесь нагревали еще 10—15 мин. Выпавшие при медленном охлаждении кристаллы отфильтровали, промыли петролейным эфиром, сушили на бумажном фильтре.

Характеристические частоты ИК колебаний комплексов **2—12** приведены в табл. 2. В спектрах ЯМР ^1H растворов, получившихся при растворении комплексов **2—12** в CDCl_3 , присутствуют характеристические сигналы протонов изостевиола в области 0,8—2,7 м.д. и протонов бензольного кольца ароматических гостей в области 6—8 м.д. Изостевиол **1** получен из 60%-го концентрата гликозидов

Фрагмент молекулярной структуры комплекса **2**

Характеристические полосы поглощения в ИК спектрах изостевиола **1** и его кристаллических комплексов включения с ароматическими гостями **2—12**, см⁻¹

Соединение	Деформационные колебания группы ОН карбоксильного фрагмента изостевиола 1	Деформационные колебания группы С=О карбоксильного фрагмента изостевиола 1	Валентные колебания карбоксильного фрагмента изостевиола 1	Валентные колебания кетонной группы изостевиола 1
1	950 ср.ш	1404 ср	1693 о.с	1737 о.с
2	880 ср.ш	1390 ср	1700 с	1730 с
3	890 ср.ш	1390 ср	1710 с	1730 с
4	850 ср.ш	1390 ср	1710 с	1730 с
5	880 ср.ш	1390 ср	1710 с	1730 с
6	890 ср.ш	1380 ср	1710 с	1730 с
7	880 ср.ш	1390 ср	1700 с	1725 с
8	900 ср.ш	1390 ср	1720 с	1735 с
9	890 ср.ш	1390 ср	1710 с	1725 с
10	900 ср.ш	1390 ср	1700 с	1720 с
11	910 ср.ш	1390 ср	1710 с	1730 с
12	860 ср.ш	1390 ср	1700 с	1730 с

Примечание. ср.ш — средние широкие; ср — средние; с — сильные; о.с — очень сильные.

растения *Stevia Rebaudiana* Bertoni аналогично [30]. Использованы коммерческие образцы ароматических соединений фирмы S-Reacor.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При перекристаллизации изостевиола **1** из бензола, *орто*-ксилола, стирола, бензальдегида, а также совместной кристаллизацией изостевиола **1** с нафталином, *орто*- и *мета*-нитроанилином из метанола были получены кристаллические вещества, которые по данным РСА оказались комплексами включения изостевиол:ароматическое соединение **2, 3, 6, 8—11** соответственно. Состав комплексов был определен равным 2:1 (изостевиол:гость). Параметры их элементарных ячеек (см. табл. 1) практически одинаковы и аналогичны параметрам комплексов изостевиола с толуолом, анилином и диметиланилином [24], т.е. все они изоструктурны. Структура комплексов **2, 3, 6, 8—11** была расшифрована в пространственной группе $P4_32_12$, в которой асимметрическую часть ячейки кристалла составляют одна молекула изостевиола и половина молекулы ароматического соединения, находящегося в кристалле в частном положении — поворотной оси второго порядка. В связи с этим молекулы ароматического соединения оказываются разупорядоченными по двум положениям.

На рисунке приведен фрагмент кристаллической структуры комплекса **2**, из которого видно, что молекулы ароматического гостя (бензол) находятся между ветвями двойной спирали, образованной молекулами изостевиола **1**. Из рассмотрения рисунка следуют два важных вывода. Во-первых, молекула гостя находится в полости между внешними липофильными сторонами двух молекул изостевиола **1**, принадлежащих двум ветвям двойной спирали. Во-вторых, молекулы изостевиола, принадлежащие соседним двойным спиральям, связаны между собой водородными связями, так что в кристаллической структуре комплекса **2** видны димеры, в которых молекулы изостевиола **1** связаны водородными связями по типу "голова к хвосту". Отметим, что индивидуальный изостевиол **1** в кристалле существует в виде водородно-связанных димеров по типу "голова к голове" [30], что на основании данных колебательных спектров [31—33] и РСА (см., например, [34]) характерно для всех карбоновых кислот. Таким образом, переход от кристаллического изостевиола **1** к его комплексам включения сопровождается существенной структурной перестройкой с таким характерным изменением типа межмолекулярных водородных связей, что оно должно отчетливо проявляться в ИК спектрах.

Действительно, из рассмотрения табл. 2 следует, что образование изостевиолом **1** кристаллических комплексов включения **2, 3, 6, 8—11**, доказанное методом РСА, приводит к существенным изменениям в ИК спектре. Полоса валентных колебаний С=О в карбоксильной группе при переходе от изостевиола **1** к его комплексам включения **2, 3, 6, 8—11** сдвигается в область 1720—1700 см⁻¹. Одновременно полоса валентных колебаний кетонной группы изостевиола сдвигается от 1737 см⁻¹ в область 1730—1725 см⁻¹, а деформационные колебания карбоксильной группы сдвигаются от 1404 см⁻¹ к 1390 см⁻¹. Установленные изменения в ИК спектрах имеют очень стабильный характер — спектры комплексов **2, 3, 6, 8—11** очень похожи друг на друга, и полосы поглощения в них практически совпадают. Таким образом, ИК спектроскопия может считаться простым экспресс-методом идентификации факта образования изостевиолом **1** кристаллических комплексов включения, что позволяет при исследовании больших серий соединений не обращаться к методу РСА.

Основываясь на этом выводе, мы заключили, что кристаллические соединения **4, 5, 7, 12**, полученные кристаллизацией изостевиола **1** из *мета*-, *пара*-ксилола, этилбензола и изопропилбензола соответственно, также являются комплексами включения изостевиола, потому что характеристические частоты поглощения карбоксильной и кетонной групп изостевиола в их ИК спектрах (см. табл. 2) совпадают с таковыми в соединениях **2, 3, 6, 8—11**, которые по данным РСА являются комплексами включения изостевиола.

Еще одним экспресс-методом установления факта образования кристаллических комплексов включения изостевиола является спектроскопия ЯМР ¹Н. В спектре растворов, получаемых при растворении комплексов включения изостевиола в CDCl₃, присутствуют характеристические сигналы протонов бензольного кольца ароматических гостей в области 6—8 м.д., тогда как протоны изостевиола резонируют в области 0,8—2,7 м.д., причем соотношение их интегральных интенсивностей соответствует составу комплексов 2:1. Это согласуется с составом, установленным методом РСА как для комплексов **2, 3, 6, 8—11**, так и для комплексов изостевиола **1** с анилином, диметиланилином и толуолом [24].

Как уже отмечалось, изостевиол **1** образует кристаллические комплексы включения с индивидуальными бензолом (комплекс **2**) и толуолом [24]. Оказалось, что из эквимолярной смеси этих углеводородов изостевиол **1** связывает преимущественно толуол. Согласно интегральным интенсивностям сигналов протонов метильной группы толуола при 2,46 м.д. и протонов бензола при 7,44 м.д. раствора в CDCl₃ комплекса включения изостевиола **1**, полученного его перекристаллизацией из эквимолярной смеси бензола с толуолом, в нем содержится 80 % толуола и 20 % бензола.

Перекристаллизацией изостевиола **1** из промышленной смеси ксилолов, имеющей по данным ГЖХ состав 26,56 % *орто*-ксилола, 17,30 % этилбензола, 56,14 % *мета*- и *пара*-ксилола, было получено кристаллическое соединение, представляющее собой согласно данным ИК спектроскопии комплекс включения изостевиола с ароматическими гостями (значения частот колебаний карбоксильной и кетонной групп изостевиола в этом соединении равны приведенным в табл. 2 значениям). Согласно данным ГЖХ, в бензольном растворе этого комплекса сохранилось 41,90 % *орто*-ксилола, 4,54 % этилбензола, а также 53,56 % *мета*- и *пара*-ксилола. Таким образом, несмотря на то, что изостевиол **1** образует кристаллические комплексы включения с каждым из этих углеводородов, из их смеси он преимущественно связывает *орто*-изомер, тогда как этилбензол связывается хуже всех.

Перекристаллизация изостевиола **1** из индивидуальных стирола, этилбензола и изопропилбензола приводит к образованию комплексов **6, 7, 12** соответственно, однако перекристаллизация изостевиола **1** из эквимолярных смесей стирола с этилбензолом и стирола с изопропилбензолом дала кристаллические соединения, представляющие собой, согласно данным спектроскопии ЯМР ¹Н, одно и то же соединение — комплекс включения **4** изостевиола со стиролом. В его спектре ЯМР ¹Н отсутствуют сигналы АХ₆ спиновой системы изопропилбензола (септет при 2,80 м.д. и дублет при 1,9 м.д.) и сигналы этильной группы этилбензола (квартет при 2,44 м.д. и триплет при 1,08 м.д.), но присутствуют сигналы АМХ спиновой системы протонов

винильной группы стирола (дублеты дублетов при 5,11, 5,65 и 6,58 м.д.) и сигналы протонов изостевиола **1** в области 0,8—2,7 м.д.

Нами установлен еще один пример селективности в связывании изостевиолом **1** ароматических соединений. Изостевиол **1** образует кристаллические комплексы включения **10** и **11** с *орто*- и *мета*-нитроанилинами, однако попытки сокристаллизации **1** с *пара*-нитроанилином из различных спиртов, согласно данным спектроскопии ИК и ЯМР ^1H , к образованию комплекса включения не привели. Соответственно, при совместной кристаллизации изостевиола **1** и эквимольных смесей как *орто*- и *пара*-нитроанилинов, так и *мета*- и *пара*-нитроанилинов из метанола были получены кристаллические комплексы включения изостевиола, в спектре ЯМР ^1H раствора которых в CDCl_3 отсутствовали сигналы AA'BB' спиновой системы *n*-нитроанилина в области 6,71—8,02 м.д., а наблюдались характерные сигналы ABCD спиновых систем *орто*- (6,70—8,10 м.д.) или *мета*-изомеров (7,03—7,62 м.д.).

Таким образом, изостевиол **1** обладает селективностью в связывании по отношению к ароматическим гостям различного строения, что может быть использовано, например, для разделения или обогащения смесей изомеров.

ВЫВОДЫ

Получено 11 новых кристаллических комплексов включения дитерпеноида изостевиола (*энт*-16-кетобейеран-19-овая кислота) с ароматическими соединениями, большинство из которых не способно образовывать классические водородные связи, т.е. молекулы гостей удерживаются в кристаллических комплексах включения изостевиола за счет эффектов клатратообразования. Обнаружены случаи селективного связывания изостевиолом изомерных ароматических соединений из их смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 04-03-32133а и № 05-03-33008а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дядин Ю.А. // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. – С. 79 – 88.
2. Buvari-Barcza A., Rak E., Meszaros A., Barcza L. // J. Incl. Phen. – 1998. – **32**, N 4. – P. 453 – 459.
3. Aree T., Chaichit N. // Carbohydr. Res. – 2002. – **337**, N 24. – P. 2487 – 2494.
4. Caira M.R., Dodds D.R. // J. Incl. Phen. – 1999. – **34**, N 1. – P. 19 – 29.
5. Aree T., Chaichit N. // Carbohydr. Res. – 2003. – **338**, N 5. – P. 439 – 446.
6. Chubarova E.V., Samsonenko D.G., Sokolov M.N. et al. // J. Incl. Phen. – 2004. – **48**, N 1/2. – P. 31 – 35.
7. Weber E., Trepte J., Kravtsov V.Ch. et al. // Ibid. – 2000. – **36**, N 3. – P. 247 – 257.
8. Gosse I., Dutasta J.-P., Perrin M., Thozet A. // New J. Chem. – 1999. – **23**, N 5. – P. 545 – 548.
9. Weber E., Helbig C., Seichter W. // J. Incl. Phen. – 2002. – **43**, N 3/4. – P. 239 – 246.
10. Le Brumant J., Jaffrain M., Lacrampe G. // J. Phys. Chem. – 1984. – **88**, N 8. – P. 1548 – 1554.
11. Minagawa M., Taira T., Yabuta Y. et al. // Macromolecules. – 2001. – **34**, N 11. – P. 3679 – 3683.
12. Nakano K., Mochizuki E., Yasui N. et al. // Europ. J. Org. Chem. – 2003. – N 13. – P. 2428 – 2436.
13. Yoswathananont N., Sada K., Miyata M. et al. // Org. Biomol. Chem. – 2003. – **1**, N 1. – P. 210 – 214.
14. Nakano K., Hirayama K., Miyata M. et al. // Supramol. Chem. – 2001. – **13**, N 1. – P. 35 – 38.
15. Nakano K., Sada K., Kurozumi Y., Miyata M. // Chem. A Europ. J. – 2001. – **7**, N 1. – P. 209 – 220.
16. Bertolasi V., Bortolini O., Fogagnolo M. et al. // Tetrahedron. Asymm. – 2001. – **12**, N 10. – P. 1479 – 1483.
17. Hishikawa Y., Aoki Y., Sada K., Miyata M. // Chem. Lett. – 1998. – N 12. – P. 1289 – 1290.
18. Kato K., Aoki Y., Sugahara M. et al. // Chirality. – 2003. – **15**, N 1. – P. 53 – 59.
19. Sugahara M., Sada K., Miyata M. // Chem. Commun. – 1999. – N 3. – P. 293 – 294.
20. Briozzo P., Kondo T., Sada K. et al. // Acta Crystallogr. B. – 1996. – **52**, N 4. – P. 728 – 733.
21. Aoki Y., Hishikawa Y., Sada K., Miyata M. // Enantiomer. – 2000. – **5**, N 1. – P. 95 – 104.
22. Hishikawa Y., Sada K., Miyata M. // Supramol. Chem. – 1999. – **11**, N 2. – P. 101 – 108.
23. Alfonsov V.A., Bakaleynik G.A., Gubaidullin A.T. et al. // Mendeleev Comm. – 1999. – **9**, N 6. – P. 227 – 228.
24. Альфонсов В.А., Андреева О.В., Бакалейник Г.И. и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – **73**, № 8. – С. 1323 – 1329.

25. *Straver L.H., Schierbeek A.J.* MOLEN. Structure Determination System. Program Description. Vol. 1. – Nonius B.V. – 1994.
26. *Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C.* // *Acta Crystallogr. A.* – 1991. – **47**, N 4. – P. 744 – 750.
27. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, Release 97-2. – University of Göttingen, 1997.
28. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**. – P. 837 – 841.
29. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr. A.* – 1990. – **46**, N 1. – P. 34 – 39.
30. *Альфонсов В.А., Бакалейник Г.А., Губайдуллин А.Т. и др.* // *Журн. общ. химии.* – 1998. – **68**, № 11. – С. 1813 – 1821.
31. *Tarakeshwar P., Manogaran S.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1996. – **362**, N 1. – P. 77 – 99.
32. *Wolfs I., Desseyn H.* // *Appl. Spectroscopy.* – 1996. – **50**, N 8. – P. 1000 – 1006.
33. *Iogansen A.V.* // *Spectrochim. Acta.* – 1999. – **55**, N 8. – P. 1585 – 1612.
34. *Srinivaza G.R., Kumaradhas P., Kulkarni G.U. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2000. – **521**. – P. 97 – 106.