

Посвящается памяти основоположника химии 8-меркаптохинолина академика Юрия Адамовича Банковского (22.12.1927–28.01.2003) в связи с восьмидесятилетием со дня его рождения.

Э. Силинь, Я. Ашакс, С. Беляков^а, А. Токмаков^а,
Л. Печ, Д. Зарума

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 8-ХИНОЛИНСЕЛЕНОЛАТА ВИСМУТА $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_3$

Синтезирован 8-хинолинселенолат висмута $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_3$. Методом РСА определено молекулярное и кристаллическое строение соединения. Обсуждается влияние замены лигандных атомов Se→S и роль неподеленной электронной пары на формирование координационного полиэдра центрального атома в 8-хинолинселенолате и 8-хинолинтиолате висмута(III) – комплексах р-элемента V группы в неполновалентном состоянии.

Ключевые слова: внутрикомплексные соединения висмута, 8-хинолинселенолат- и 8-хинолинтиолат висмута, НЭП, РСА.

В Лаборатории внутрикомплексных соединений Института неорганической химии Рижского технического университета под руководством академика Ю. А. Банковского проводились многосторонние систематические исследования внутрикомплексных соединений переходных и непереходных металлов с 8-хинолинтиолом (SQu), 8-хинолинолом (OQu) и его производными [1]. По инициативе академика Ю. А. Банковского были начаты исследования внутрикомплексных соединений 8-хинолинселенола (SeQu) – структурного аналога 8-хинолинтиола и 8-хинолинола [2–7]. В прикладном аспекте 8-хинолинселенол, его производные и их комплексные соединения представляют интерес в связи с возможной биологической активностью.

В систематических исследованиях различия физико-химических свойств внутрикомплексных соединений переходных и непереходных элементов и возможность их практического применения неоднократно удачно интерпретировались на основе данных РСА, что привело к выяснению роли хелатообразующей химической связи M–O, M–S, M–Se, M–N. Данные о природе химической связи M–O, M–S, M–Se во внутрикомплексных соединениях переходных элементов, полученные на основе физико-химических и рентгеноструктурных исследований, и выводы о дополнительном π -связывании $M\leftarrow S$ (прямая донорно-акцепторная π -связь) рассмотрены в работах [8, 9].

Сопоставление физико-химических свойств и структурных характеристик внутрикомплексных соединений, полученных из 8-хинолинола, 8-хинолинтиола, 8-хинолинселенола и их производных, предоставляет уникальный экспериментальный материал для координационной химии и сравнительной кристаллохимии, так как показывает влияние замены одного лигандного атома (атомы VI группы O, S, Se) на свойства и строение как реагентов, так и соответствующих внутрикомплексных соединений.

Результаты наших рентгеноструктурных исследований комплексов $M(SQu)_2$ и $M(SQu)_3$, полученные до 1998 г., обобщены, соответственно, в работах [10] и [11]. Анализ молекулярного строения комплексов $M(SQu)_3$ показывает, что координационный полиэдр металла в них обычно представляет более или менее искаженный октаэдр ($3S + 3N$), но пространственное расположение атомов серы и азота может соответствовать двум изомерам: симметричному изомеру **A** или несимметричному изомеру **B** (рис. 1) [12].

Расположение атомов в координационных узлах исследованных нами 8-хинолинолатах, -тиолатах и 8-селенолатах трехвалентных металлов III (Ga, In, Tl) и VIII группы (Co, Rh, Ir, Fe) отвечает изомеру **B**. Электронное строение р-элементов V группы в неполновалентном состоянии (As, Sb, Bi) определяет образование координационного полиэдра металла в виде изомера **A** в 8-хинолинолатах, -тиолатах и селенолатах этих металлов [2, 11, 13–16]. Кристаллические структуры последних, в том числе и представленного в данной работе 8-хиолинселенолата висмута $Bi(C_9H_6NSe)_3$ (**1**) интересны с точки зрения сравнительной кристаллохимии для выяснения роли НЭП в формировании координационного полиэдра металла. Известно [17], что возможны три типа поведения НЭП, различающиеся влиянием на форму координационного полиэдра и на распределение длин связей и величин валентных углов: 1) стереохимическая активность, т. е. НЭП занимает место лиганда (Ψ), 2) полная ее делокализация, 3) частичная стереохимическая активность.

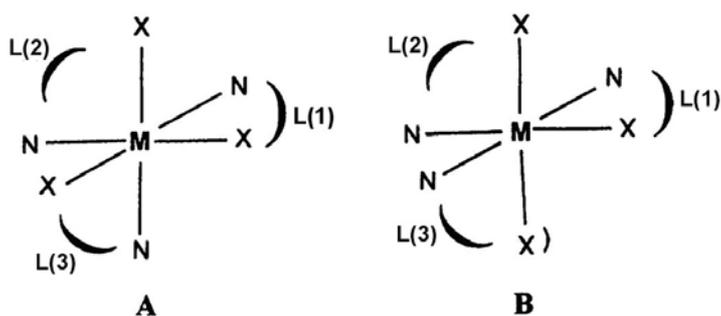


Рис. 1. Изомеры октаэдрического окружения центральных атомов в комплексах $M(SeQu)_3$, $M(SQu)_3$ и $M(OQu)_3$. **A** – симметричный изомер, **B** – асимметричный изомер; X = O, S или Se

Рентгеноструктурное исследование строения комплекса **1** в сопоставлении с данными о строении 8-хинолинтиолата висмута $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ (**2**) [13] позволяет выявить влияние замены лигандного атома $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ на молекулярную и кристаллическую структуру и состояние НЭП в аналогичных комплексах.

Комплекс **1** синтезирован нами согласно общей схеме по методике [6] с выходом 83.5%. Молекулярное и кристаллическое строение вещества **1** установлено с помощью РСА.

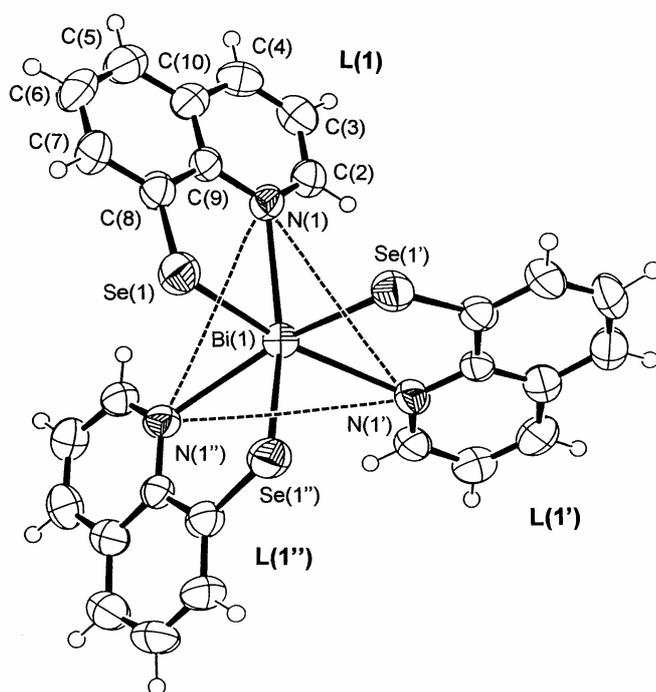
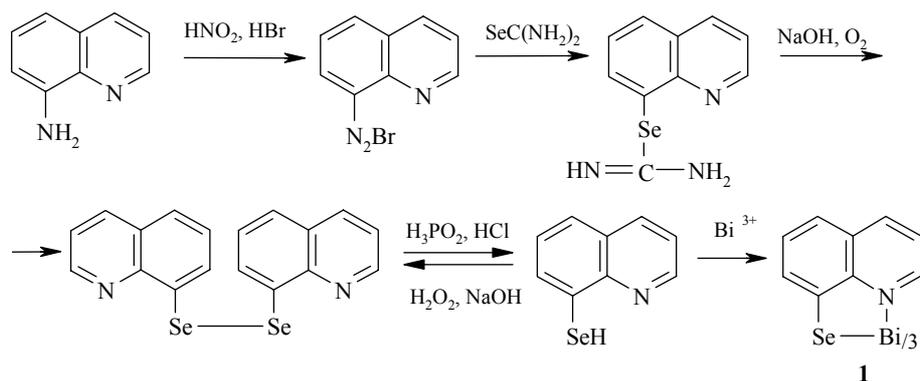


Рис. 2. Общий вид комплекса $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_3$ с обозначениями атомов (лиганды **L(1)**, **L(1')** и **L(1'')** идентичны, отмечена грань $\text{N}(1)/\text{N}(1')/\text{N}(1'')$ октаэдрического окружения атома висмута ($3\text{S} + 3\text{N} + \psi$))

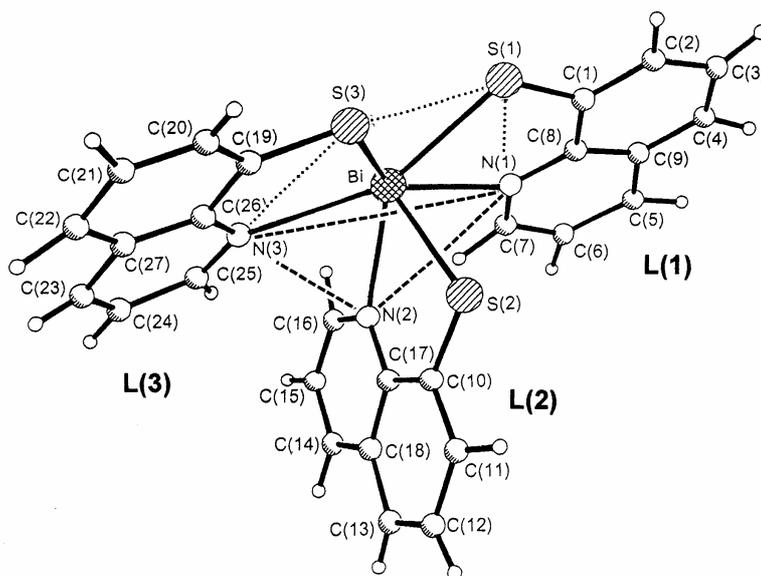


Рис. 3. Общий вид комплекса $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ с обозначениями атомов (отмечена плоскость N(1)/N(2)/N(3) в составе пентагонального основания координационного полиэдра висмута ($3\text{S} + 3\text{N} + \psi$))

Молекулярная структура комплекса **1** (рис. 2), так же как структура комплекса **2** (рис. 3 [13]), является нейтральной трехкольцевой системой. В элементарной ячейке кристаллической структуры **1** центральный атом комплекса – висмут – занимает частную позицию (0, 0, 0.1659) на оси 3; следовательно, молекула обладает собственной симметрией 3. Атомы селена и азота трех лигандов 8-хиолинселенола бидентатно координируют атом висмута, и образуются три идентичных пятичленных металлоцикла состава $-\text{Bi}-\text{Se}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$. Строение металлоциклов заметно деформировано, так как их образуют валентные связи пяти типов. Кроме того, хелатный угол $\text{Se}(1)\text{Bi}(1)\text{N}(1)$, $\omega = 70.26(11)^\circ$ заметно меньше, а валентный

Характерные длины связей и валентные углы в комплексе $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSe})_3$

Связь	$l, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
$\text{Bi}(1)-\text{Se}(1)^*$	2.7109(8)	$\text{Se}(1)\text{Bi}(1)\text{N}(1)^{**}$	70.26(11)
$\text{Bi}(1)-\text{N}(1)$	2.796(5)	$\text{Se}(1)\text{Bi}(1)\text{Se}(1')$	88.11(3)
$\text{Se}(1)-\text{C}(8)$	1.910(7)	$\text{N}(1)\text{Bi}(1)\text{N}(1')$	112.56(10)
$\text{N}(1)-\text{C}(2)$	1.301(9)	$\text{Se}(1)\text{Bi}(1)\text{N}(1')$	84.93(11)
$\text{N}(1)-\text{C}(9)$	1.384(7)	$\text{Se}(1)\text{Bi}(1)\text{N}(1'')$	157.44(11)
$\text{C}(9)-\text{C}(10)$	1.417(9)	$\text{Bi}(1)\text{Se}(1)\text{C}(8)$	103.13(19)

* $l \text{ Bi}(1)-\text{Se}(1) = l \text{ Bi}(1)-\text{Se}(1') = l \text{ Bi}(1)-\text{Se}(1'')$ и т. д.

** $\omega \text{ Se}(1)\text{Bi}(1)\text{Se}(1') = \omega \text{ Se}(1)\text{Bi}(1)\text{Se}(1'') = \omega \text{ Se}(1')\text{Bi}(1)\text{Se}(1'')$ и т. д.

угол Bi(1)Se(1)C(8), $\omega = 103.13(19)$ больше 90° . Отклонения центрального атома висмута от среднеквадратичных плоскостей типа Se/C/C/N металлоцикла составляет $0.769(3)\text{Å}$. Атомы висмута и селена отклонены от среднеквадратичных плоскостей соответствующих хинолиновых колец в противоположные стороны на $0.556(3)$ и $-0.253(1)\text{Å}$ соответственно. Хелатные циклы имеют конформацию *конверта* с диэдрическим углом между плоскостями Se/Bi/N и Se/C/C/N, равным $160.2(1)^\circ$. Координационные плоскости Se/Bi/N в комплексе **1** расположены приблизительно перпендикулярно, под диэдрическим углом $\theta = 85.52(5)^\circ$, диэдрический угол между среднеквадратичными плоскостями лигандов составляет $\theta = 74.1(1)$. Катион Bi^{3+} имеет октаэдрическую координацию (3Se + 3N) в виде искаженного симметричного изомера **A** (см. рис. 1). Длина основных связей Bi–Se, $l = 2.7109(8)\text{Å}$ (таблица) соответствует сумме ковалентных радиусов связанных атомов ($r_{\text{Bi}} + r_{\text{Se}} = 2.711\text{Å}$ [18]). Длина связи Bi–Se согласуется с данными Кембриджского банка структурных данных (версия 5.27, ноябрь 2005). Однако мы не обнаружили эту связь в составе пятичленных металлоциклов, т. е. имеющую хелатообразующий характер. Основные валентные связи Bi–Se расположены под углами SeBiSe, $\omega = 88.11(3)^\circ$ и основной координационный полиэдр атома висмута – тригональная пирамида (Bi + 3Se), в вершине которой находится атом висмута.

В *транс*-положении к связям Bi–Se находятся более слабые координационные связи Bi...N, $l = 2.796(5)\text{Å}$, они незначительно удлинены по сравнению с таковыми в комплексе **2** $l_{\text{средн}} = 2.77\text{Å}$, в 2-метил-8-хинолинтиолате висмута $l_{\text{средн}} = 2.745\text{Å}$ [18] и приблизительно на 23% превышают сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{Bi}} + r_{\text{N}} = 2.276\text{Å}$ [19]). Величины валентных углов типа NBiN между слабыми координационными связями Bi...N, $\omega = 112.58(10)^\circ$, близки к величине тетраэдрического угла 109.5° . Величины межлигандных углов SeBiN составляют $84.93(11)^\circ$. Степень искажения октаэдрического окружения атома висмута наглядно характеризуют отличающиеся от идеального значения 180° диагональные углы SeBiN, $\omega = 157.44(11)^\circ$. Сумма валентных углов типа SeBiSe составляет 264.33° . Сумма углов типа NBiN, равная 337.74° , свидетельствует о том, что связи Bi...N сильно раздвинуты и лежат приблизительно в одной плоскости. Плоскость атомов азота N/N/N, представляющая грань октаэдра, отдалена от центрального атома висмута на $0.777(5)\text{Å}$. Перпендикулярно плоскости N/N/N имеется место для стереохимически активной НЭП. О существовании НЭП в такой форме свидетельствуют равные между собой три связи Bi–Se, а также три связи Bi...N, соответствующие валентные углы и высшая возможная собственная симметрия молекулы **1**. Параллельная плоскости N/N/N плоскость Se/Se/Se отдалена от центрального атома висмута в противоположную сторону на $-1.6156(48)\text{Å}$. С учетом стереохимически активной НЭП координационный полиэдр атома висмута – искаженный в грани N/N/N центрированный Ψ -октаэдр (3Se + 3N + Ψ).

В молекуле **1** длина связи Se(1)–C(8), $l = 1.910(7)\text{Å}$, так же как в 8-хинолинселенолате сурьмы $l = 1.911(6)\text{Å}$ [2], незначительно меньше суммы ковалентных радиусов соответствующих атомов ($r_{\text{Se}} + r_{\text{C}} = 1.933\text{Å}$ [19]), но в отличие от 8-хинолинселенолатов переходных металлов платины,

$l = 1.858(15)$ Å [20], и палладия, $l = 1.881(4)$ Å [21], связь Se–C не проявляет тенденции к двоевязанности.

Хинолиновые кольца в пределах ± 0.05 Å плоские и, в общих чертах, имеют обычное строение. Однако длина связи N(1)–C(2), $l = 1.301(9)$ Å, существенно меньше длины связи N(1)–C(9), $l = 1.384(1)$, и отвечает длине двойной связи $C_{sp^2} = N$, $l = 1.304$ Å, обнаруженной в фуроксане [22]. Подобная геометрия пиридинового цикла с учетом величины угла C(2)N(1)C(9), $\omega = 119.1(6)^\circ$ свидетельствует о малой доле участия атома азота в образовании координационной связи Bi...N. Укорочены чередующиеся связи C(3)–C(4), C(5)–C(6), C(7)–C(8) (средн. 1.360 Å). Длины остальных связей лежат в пределах $1.397(12)$ – $1.422(10)$ Å ($\Delta = 0.025$ Å), $l_{\text{средн}} = 1.414$ Å. Центральная связь хинолиновой системы C(9)–C(10), $l = 1.417(9)$ Å, в комплексе **1** не относится к числу укороченных связей C–C. Углы ССС незначительно ($\pm 2.5^\circ$) отличаются от 120° .

В кристаллической структуре **1** (рис. 4) атомы висмута расположены на оси z в геометрическом ряду ...Bi...Bi...Bi... с чередующимися расстояниями $5.349(7)$ Å ... $10.773(7)$ Å ... $5.349(7)$ Å... и т. д. Наименьшие расстояния Bi...Bi имеются между атомами висмута, связанными центром симметрии (0,0,0). В направлении центров расположены N/N/N плоскости и следовательно НЭП. Согласно [23], непосредственные контакты между атомами металла наблюдаются при ориентации соседних полиэдров НЭП друг к другу.

Наименьшие межмолекулярные расстояния отвечают π – π -межмолекулярным контактам. π – π -Взаимодействие между centrosymmetric связанными хинолиновыми ядрами разных лигандов характеризуется расстоянием между центроидами хинолиновых систем 4.439 Å. Расстояния между плоскостями, в которых лежат хинолиновые ядра, составляют 3.386 Å. Очевидно, это взаимодействие вызывает сильный перегиб пятичленных металлоциклов по линии Se...N.

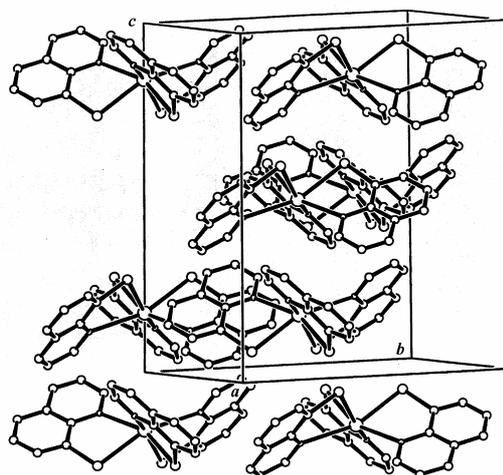


Рис. 4. Фрагмент упаковки молекул **1** с указанием ребер элементарной ячейки (атомы водорода на рисунке не показаны)

Молекулярное строение комплекса **1** изоструктурно с 8-хинолинселенолатом сурьмы [2], но существенно отличается от строения 8-хинолинтиолат висмута (**2**). В аналогичных комплексах висмута замена лигандных атомов S→Se связана с изменением типа координационного полиэдра центрального атома. Комплекс **2** является исключением, так как расположение атомов серы и азота в окружении атома висмута не соответствует изомеру А (см. рис. 1). В комплексе **2** лиганды **L(1)** и **L(3)** расположены почти в одной плоскости, к которой перпендикулярна плоскость лиганда **L(2)**. Соответствующие диэдрические углы между лигандами 8-хинолинтиола составляют $\theta = 88.7, 13.6$ и 101.5° . Сохраняется тригональное расположение основных связей Bi–S, но координационные связи Bi...N расположены под углами 76.3, 150.1 и 76.3° . Координационный полиэдр атома висмута представляет собой искаженную пентагональную пирамиду (3S + 3N), в вершине которой расположен атом серы, связанный с атомом висмута наиболее прочно, а основание составляют два атома серы и три атома азота. Направление возможной локализации НЭП приблизительно перпендикулярно основанию пирамиды (2Se + 3N). С учетом положения НЭП для атома висмута в комплексе **2** координационный полиэдр – ψ -пентагональная бипирамида (3S + 3N + ψ) с атомом S(2) и НЭП в аксиальных положениях (рис. 3). В кристаллической структуре **2** по направлению НЭП через межмолекулярные контакты Bi...Bi, $l = 3.978 \text{ \AA}$, Bi...S(1'), $l = 3.565 \text{ \AA}$, Bi...N(1'), $l = 3.492 \text{ \AA}$ образуются более прочные, чем в комплексе **1** centrosymmetric димеры.

Спектральные исследования комплексов **1** и **2** в хлороформе выявили максимумы поглощения при 400 нм для комплекса **1**, при 396 нм для комплекса **2** [1, 4], что свидетельствует о незначительных отличиях в степени конъюгации в обоих комплексах.

Интерес представляет выяснение биологических свойств аналогичных по составу, но различающихся строением соединений **1** и **2**. Ранее для оценки влияния природы лиганда на цитотоксичность комплексных соединений, содержащих связи M–S и M–Se, академиком Э. Лукевицем и сотрудниками были проведены исследования по изучению цитотоксичности ряда синтезированных нами комплексных соединений 8-хинолинселенола и 8-хинолинтиола [6, 24]. При этом установлено, что комплекс **2** обладает высокой цитотоксичностью на всех исследованных линиях опухолевых клеток, но, к сожалению, высокотоксичен и по отношению к нормальным клеткам. Комплекс **1** эффективен в отношении как Neugo 2A, так и меланомы B-16.

В заключение следует отметить, что в отличие от других исследованных рядов аналогичных комплексов палладия [21], ртути [25] и сурьмы [2] в комплексах висмута замена лигандных атомов S→Se сопровождается самым радикальным изменением молекулярной структуры, что можно объяснить влиянием НЭП висмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Хинолинселенолат висмута (1) синтезирован по методу [6] согласно схеме.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы комплекса **1** выращены медленным охлаждением при нагревании насыщенного хлороформного раствора комплекса. Дифракционная картина от монокристалла **1** размером $0.15 \times 0.15 \times 0.18$ мм измерена при 20°C на автоматическом дифрактометре Bruker–Nonius KappaCCD с применением сканирования по φ и ω (MoK α излучение, графитовый монохроматор) до $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Монокристаллы **1** принадлежат к тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$. Параметры кристаллической решетки в гексагональной установке: $a = 17.1829(7)$, $c = 16.1223(8)$ Å, $V = 4122.4(3)$ Å³, $Z = 6$; в ромбоэдрической установке параметры следующие: $a = 7.8541(5)$ Å, $\alpha = 49.863(9)^\circ$, $V = 1374.1(1)$ Å³, $Z = 2$, $M_r = 830.3$, $D_x = 2.007$ г/см³, $\mu = 10.408$ мм⁻¹. Поправка на поглощение выполнена непосредственно путем расчета фактора пропускания A по интегральной формуле после индентирования 12 граней кристаллического полиэдра. В расчете использована программа NUMABS в программном комплексе *maXus* [26]. Молекулярная структура соединения установлена методом тяжелого атома и уточнена МНК по 1851 отражению с $I > 2\sigma(I)$ до $R = 0.0480$ ($wR2 = 0.1319$) в анизотропном приближении для неводородных атомов с учетом координат атомов водорода, рассчитанных из геометрических соображений. Использованы программы [26, 27].

Кристаллографические характеристики, координаты атомов и их температурные параметры, длины связей, значения валентных углов в комплексе **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Авторы выражают благодарность Латвийскому совету по науке за финансирование работы (проект № 05.1552).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю. А. Банковский, *Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных*, Зинатне, Рига, 1978, 488 с.
2. Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, Э. Я. Силинь, Я. В. Ашакс, В. Е. Заводник, *Журн. неорган. химии*, **45**, 940 (2000).
3. Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, Э. Я. Силинь, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 210 (2001).
4. Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, Э. Я. Силинь, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 33 (2003).
5. Я. В. Ашакс, Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 89 (2003).
6. Я. Ашакс, Ю. Банковский, Д. Зарума, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Э. Лукевиц, *ХТС*, 905 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 776 (2004)].
7. J. Ashaks, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 217 (2005).
8. Yu. A. Bankovsky, Ya. E. Lējējs, L. J. Pech, Ya. V. Ashaks, I. R. Bērziņa, D. E. Zaruma, E. J. Siliņa, M. A. Cīrule, A. P. Stūris, in *Abstracts of XVI Mendeleev Congress of General and Applied Chemistry*, Moscow, Russia, 1998, vol. 1, p. 36.
9. Ю. А. Банковский, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 334 (2002).
10. L. Pech, Yu. Bankovsky, E. Silina, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 43 (1999).
11. E. Silina, L. Pech, Yu. Bankovsky, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 53 (1998).
12. Л. Г. Кузьмина, Г. А. Кукина, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Н. А. Иванова, Ю. А. Банковский, И. А. Ефименко, *Журн. неорган. химии*, **40**, 1817 (1995).
13. Э. Я. Силинь, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Л. Я. Печ, Я. В. Ашакс, *Журн. неорган. химии*, **45**, 1150 (2000).
14. Э. Я. Силинь, В. К. Бельский, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 135 (2003).

15. Э. Я. Силинь, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Ю. А. Банковский, *Журн. неорган. химии*, **49**, 470 (2004).
16. E. Silina, S. Belyakov, J. Ashaks, L. Pecha, D. Zaruma, *Acta Crystallogr.*, **C63**, 62 (2007).
17. А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*, Мир, Москва, 1987, т. 2, с. 646.
18. Э. Я. Силинь, Ю. А. Банковский, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Я. В. Ашакс, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 57 (1996).
19. Дж. Кемпбел, *Современная общая химия*, Мир, Москва, 1975, т. 1, с. 415.
20. L. Pech, V. Belsky, A. Stash, J. Ashaks, E. Silina, Yu. Bankovsky, *Latv. Ķīmijas Žurn.*, 237 (2003).
21. Э. Силинь, Я. Ашакс, С. Беляков, Л. Печ, Ю. Банковский, *XГС*, 396 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 352 (2006)].
22. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987).
23. Л. М. Волкова, А. А. Удовенко, *Проблемы кристаллохимии*, Наука, Москва, 1987, с. 46.
24. Э. Лукевиц, И. Шестакова, И. Домрачева, А. Нестерова, Я. Ашакс, Д. Зарума, *XГС*, 870 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 761 (2006)].
25. Э. Я. Силинь, В. К. Бельский, А. И. Сташ, Я. В. Ашакс, Л. Я. Печ, Д. Э. Зарума, Ю. А. Банковский, *Журн. неорган. химии*, **51**, 57 (2006).
26. S. Mackay, C. J. Gilmore, C. Edwards, N. Stewart, K. Shankland, maXus. *Computer Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Brucker Nonius, The Netherlands, Mac Science, Japan, The University of Glasgow, 1999.
27. Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods in Enzimology*, C. W. Carter Jr & R. M. Sweet (Eds.), Acad. Press, New York, 1997, vol. 276, Pt A, p. 307.

*Институт неорганической химии
Рижского технического университета,
Саласпилс LV-2169, Латвия
e-mail: nki@nki.lv*

Поступило 27.02.2007

^a*Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006, Латвия*
