

УДК 54.057:548.736.5:546.654

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО КОМПЛЕКСА  
бис(4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОН-О)-  
ДИАКВА-трис(НИТРАТО-О,О')-ЛАНТАНА**

**Е.Е. Нетреба**

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия  
E-mail: evgnu@gmail.com

Статья поступила 3 апреля 2015 г.

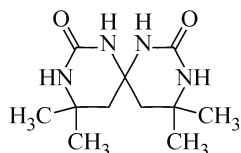
С доработки — 8 мая 2015 г.

Впервые синтезирован моноядерно-билигандный комплекс нитрата лантана с бициклической бисмочевинной — 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk) —  $[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$  (**I**) и методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура. Кристаллы **I** моноклинные: пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 11,1989(15)$ ,  $b = 13,015(2)$ ,  $c = 24,153(2)$  Å,  $\beta = 101,129(12)^\circ$ ,  $V = 3454,3(8)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч.}} = 1,618$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , CCDC 985760. Структура молекулярная. Катион лантана координирован двумя атомами кислорода двух молекул органического лиганда, двумя молекулами воды и тремя бидентатными нитрат-анионами. Координационное число лантана равно 10, координационный полиэдр представляет собой неправильный десятивершинник. Кристалл **I** представляет собой немероздрический двойник, компоненты которого повернуты на 180° вдоль оси  $a$ , относительные веса компонент 0,76:0,24. Для подтверждения чистоты образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, параметры решетки при комнатной температуре:  $a = 11,2777(4)$ ,  $b = 13,0774(5)$ ,  $c = 24,3453(9)$  Å,  $\beta = 101,129(3)^\circ$ ,  $V = 3523,0(2)$  Å<sup>3</sup>.

DOI: 10.15372/JSC20160317

**Ключевые слова:** лантан, спирокарбон, моноядерный, билигандный, комплекс, структура, ИК, РСА, РФА.

Координационные соединения с лигандами класса бициклобисмочевины на данный момент времени изучены слабо. Один из таких лигандов — 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион или спирокарбон ( $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ , **Sk**):



Данная бициклоспиробисмочевина как предшественник мочевины обладает рядом ценных биологических свойств: низкий уровень токсичности,  $\text{LD}_{50} = 3000$  мг/кг массы белых мышей [ 1 ], мембранотропность [ 2 ], способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и СЕМ-Т4 мыши и человека соответственно [ 3 ]. Также она способствует повышению количества белка и снижению крахмалистости в злаковых — овес [ 4 ]. Доказана

Т а б л и ц а 1

Биядерные комплексы 4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (Sk), полученные ранее

Комплекс Sk	CCDC	Литература
$[Y(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	903389	[ 7 ]
$[La(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$	903388	[ 8 ]
$[Pr(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	924475	[ 9 ]
$[Nd(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	876569	[ 10 ]
$[Sm(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924470	[ 11 ]
$[Eu(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924469	[ 11 ]
$[Gd(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3(NO_3)_2]_2(NO_3)_2$	924472	[ 11 ]
$[Tb(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924473	[ 11 ]
$[Dy(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924474	[ 11 ]
$[Ho(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924467	[ 12 ]
$[Er(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	925788	[ 13 ]
$[Tm(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	925790	[ 14 ]
$[Yb(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	924466	[ 15 ]
$[Lu(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)(NO_3)_3]_2$	925789	[ 16 ]
$[Ce(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$	985758	[ 17 ]

эффективность применения спирокарбона как стимулятора каллюсообразования у *Форзиции европейской* [ 5 ] и корнеобразования у *Чубушника вечнозеленого*. В работе [ 6 ] показана эффективность его применения как стимулятора роста и развития овец. Поэтому синтез и изучение координационных соединений данной бициклоспиробисмочевины как жесткого основания Льюиса пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с атомами различных металлов.

Ранее нами были получены и охарактеризованы биядерные комплексы спирокарбона с РЗЭ(III) (табл. 1), в которых соотношение металл:лиганд отвечало отношению 1:1. Анализ методик синтеза ранее упомянутых комплексов показал, что задаваемое мольное соотношение реагентов —  $n(\text{соль}) \square n(\text{лиганд})$  приводило к получению биядерных 16-членных хелатных комплексов Sk, в которых лиганд выполнял хелатирующую бидентатно-мостиковую функцию.

В продолжении этих исследований в данной работе описан синтез и структура нового моноядерно-билигандного комплекса спирокарбона и нитрата лантана(III) — бис(4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион-О)-диаква-трис(нитрато-О,О')-лантан. Для реализации цели при синтезе задавалось мольное соотношение реагентов —  $n(\text{соль}) \square n(\text{лиганда})$  с сохранением условий синтеза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Для получения **I** использовали  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ХЧ), Sk, полученный по методикам [ 18, 19 ] и ацетон (Ос.Ч). Для этого навеску нитрата лантана растворяли в ацетоне, затем вносили спирокарбон в мольном отношении 1:3 и 10 мин перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, укупоривали и оставляли на несколько суток для формирования кристаллов. Выделившиеся бесцветные кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход ~61 % (по соли).

**Элементный анализ.** Определение содержания С, Н, N в **I** проведено на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия).

Найдено, %: С 31,43, Н 5,31, N 18,30. Для  $[La(C_{11}H_{20}N_4O_2)_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$  вычислено, %: С 31,39, Н 5,27, N 18,31.

**ИКС.** Спектры лиганда и синтезированного **I** записывали в таблетках KBr на Фурье ИК спектрофотометре Spectrum ONE (PerkinElmer) в области 400—4000  $cm^{-1}$ .

Основные кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединения **I**

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	$C_{22}H_{44}LaN_{11}O_{15}$
$M$	841,59
Температура съемки, К	293(2)
Излучение ( $\lambda$ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
Параметры ячейки: $a, b, c$ , Å; $\beta$ , град.	11,1989(15), 13,015(2), 24,153(2); 101,129(12)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3454,3(8)
$Z$	4
$d$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,618
$\mu$ (MoK $_{\alpha}$ ), мм <sup>-1</sup>	1,318
$F(000)$	1720
Размер кристалла, мм	0,062×0,084×0,152
Область углов $\theta$ , град.	2,69—28,99
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -32 \leq l \leq 32$
Число измер. / независ. рефлексов	8615 / 8615 ( $R_{int} = 0,0000$ )
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	4558
Число уточняемых переменных	457
$R$ -фактор $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0808, wR_2 = 0,1921$
$R$ -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,1437, wR_2 = 0,2285$
GOOF по $F^2$	0,907
$\Delta\rho_{max}$ и $\Delta\rho_{min}$ , e/Å <sup>3</sup>	2,183 и -2,842

**РСА.** Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом четырех-крупном дифрактометре Xcalibur 3 (MoK $_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0,71073$  Å) при 293(2) К. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с  $U_{изо} = nU_{экр}$  несущего атома ( $n = 1,5$  для воды и метильных групп,  $n = 1,2$  для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по  $F^2$ . Исследованный кристалл **I** представлял собой немероздрический двойник, компоненты которого повернуты на 180° вдоль оси  $a$ , относительные веса компонент 0,76:0,24. При уточнении структуры налагались ограничения на равенство компонент тензоров колебаний атомов вдоль химических связей с точностью 0,003 Å<sup>2</sup>.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2, длины связей и углы в структуре представлены в табл. 3.

Координаты атомов и другие параметры структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 985760, deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**РФА.** Для подтверждения чистоты синтезированной порции порошка **I** и его монофазности проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы с использованием программы FullProf [21]. Анализ выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении (Ni-фильтр). Образец для регистрации дифрактограммы после растирования помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 см. Дифрактограмма измерена

Т а б л и ц а 3

## Валентные углы (град.) и длины связей (Å) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
La(1)—O(1)	2,514(9)	La(1)—O(8)	2,685(8)	La(1)—O(14)	2,512(8)
La(1)—O(3)	2,467(8)	La(1)—O(9)	2,657(8)	La(1)—O(15)	2,578(8)
La(1)—O(5)	2,617(8)	La(1)—O(11)	2,592(9)	La(1)—N(11)	3,067(11)
La(1)—O(6)	2,666(9)	La(1)—O(12)	2,683(9)		
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
O(1)La(1)O(5)	96,0(3)	O(5)La(1)N(11)	155,0(3)	O(14)La(1)O(11)	75,5(3)
O(1)La(1)O(6)	134,0(3)	O(6)La(1)O(8)	73,5(3)	O(14)La(1)O(12)	113,0(3)
O(1)La(1)O(8)	68,2(3)	O(6)La(1)O(12)	140,3(3)	O(14)La(1)O(15)	66,7(3)
O(1)La(1)O(9)	87,3(3)	O(6)La(1)N(11)	151,2(3)	O(14)La(1)N(11)	95,2(3)
O(1)La(1)O(11)	81,1(3)	O(8)La(1)N(11)	119,8(3)	O(15)La(1)O(5)	116,4(3)
O(1)La(1)O(12)	71,2(3)	O(9)La(1)O(6)	84,7(3)	O(15)La(1)O(6)	69,9(3)
O(1)La(1)O(15)	144,3(3)	O(9)La(1)O(8)	46,9(3)	O(15)La(1)O(8)	105,2(3)
O(1)La(1)N(11)	73,1(3)	O(9)La(1)O(12)	63,8(3)	O(15)La(1)O(9)	66,7(3)
O(3)La(1)O(1)	72,0(3)	O(9)La(1)N(11)	88,0(3)	O(15)La(1)O(11)	85,8(3)
O(3)La(1)O(5)	66,1(3)	O(11)La(1)O(5)	134,5(3)	O(11)N(11)La(1)	56,3(6)
O(3)La(1)O(6)	107,1(3)	O(11)La(1)O(6)	143,4(3)	O(12)N(11)La(1)	60,7(6)
O(3)La(1)O(8)	118,9(3)	O(11)La(1)O(8)	141,2(3)	O(13)N(11)La(1)	173,9(10)
O(3)La(1)O(9)	159,1(3)	O(11)La(1)O(9)	110,9(3)	C(12)O(3)La(1)	130,5(8)
O(3)La(1)O(11)	69,9(3)	O(11)La(1)O(12)	47,9(3)	N(9)O(5)La(1)	98,6(7)
O(3)La(1)O(12)	110,6(3)	O(11)La(1)N(11)	23,7(3)	N(9)O(6)La(1)	96,6(7)
O(3)La(1)O(14)	68,7(3)	O(12)La(1)O(8)	98,2(3)	N(10)O(8)La(1)	96,9(6)
O(3)La(1)O(15)	133,2(3)	O(12)La(1)N(11)	24,4(3)	N(10)O(9)La(1)	98,5(7)
O(3)La(1)N(11)	89,0(3)	O(14)La(1)O(1)	139,2(3)	N(11)O(11)La(1)	100,0(8)
O(5)La(1)O(6)	48,4(3)	O(14)La(1)O(5)	78,2(3)	N(11)O(12)La(1)	94,9(7)
O(5)La(1)O(8)	74,0(3)	O(14)La(1)O(6)	70,0(3)	O(15)La(1)O(12)	75,4(3)
O(5)La(1)O(9)	114,3(3)	O(14)La(1)O(8)	143,2(3)	O(15)La(1)N(11)	81,7(3)
O(5)La(1)O(12)	166,9(3)	O(14)La(1)O(9)	132,2(3)	C(1)O(1)La(1)	134,6(8)

в интервале углов  $5 < 2\theta < 75^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления 100 с в каждой точке. В качестве внешнего стандарта использовали рентгенограмму гексаборида лантана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах I и спирокарбона наблюдаются следующие характеристические полосы ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): для Sk — 3416 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 3335, 3293, 3218 (NH); 3075, 2991, 2978 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1653 (C=O, амид I); 1418 (C—N); для I — 3788, 3726 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 3415, 3366, 3322, 3254 (NH); 2978, 2935, 2873 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1710, 1644, 1622 (C=O, амид I); 1463, 1452, 1435 (C—N); 1514, 1503, 1253, 1036, 817, 741, 711, 667 ( $\text{NO}_3$ ).

Как видно при сравнении валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O}$ , амид-I), происходит смещение на  $9 \text{ см}^{-1}$  в дальневолновую область из-за координирования молекул Sk, а также расщепление синглета, так как в комплексе есть свободные группы C=O, и смещение в ближневолновую область  $\nu_s(\text{NH})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ , что характерно для аминогрупп при координированном карбониле [22]. На ИК спектре I присутствуют полосы поглощения  $\nu_{\text{s+as}}(\text{HOH})$  содержащейся воды и набор полос поглощения координированного лиганда Sk. Свободный нитрат-анион как плоский ион, относящийся к точечной группе  $D_{3h}$ , имеет четыре различные основные колебательные частоты:

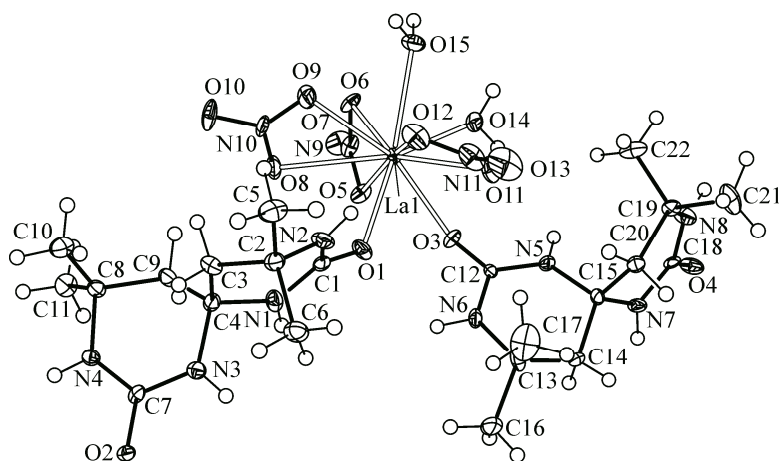


Рис. 1. Молекулярная структура I по данным РСА (тепловые эллипсоиды неводородных атомов показаны на уровне 50%-ой вероятности нахождения атома)

частоту симметричных валентных колебаний  $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050\text{—}1060\text{ см}^{-1}$ , частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний  $\nu_e(\text{NO}) \approx 1350\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  и две частоты деформационных колебаний  $\delta(\text{NO}_3) \approx 810\text{—}840$  и  $\sim 710\text{—}730\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре обычно активны только три частоты:  $\nu_e(\text{NO})$  и две  $\delta(\text{NO}_3)$  [23]. При координации нитрат-иона его симметрия может снижаться до  $C_s$  и  $C_{2v}$ . В результате в ИК спектре появляется 6 интенсивных линий [24]: полносимметричное колебание в областях  $970\text{—}1040\text{ см}^{-1}$ , валентное антисимметричное колебание расщепляющееся на две интенсивные линии в области  $1550\text{—}1410\text{ см}^{-1}$  и  $1290\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ ; неплоское колебание в области  $830\text{—}800\text{ см}^{-1}$ ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос при  $780\text{—}700\text{ см}^{-1}$  и около  $680\text{ см}^{-1}$  [25]. В ИК спектре I присутствуют линии при  $1514, 1503, 1253, 1036, 817, 741, 711, 667\text{ см}^{-1}$ . Это доказывает то, что нитрат-анионы координированы по бидентатно-хелатному типу.

По данным рентгеноструктурного анализа соединение I представляет собой молекулярный комплекс, в котором катион лантана(III) координирован двумя атомами кислорода двух молекул Sk, двумя молекулами воды и тремя бидентатными нитрат-анионами. Координационный полиэдр — неправильный десятивершинник (рис. 1).

Две молекулы Sk имеют различающуюся конформацию. Шестичленный гетероцикл, содержащий атом N(1), находится в конформации промежуточной между *полукреслом* и *твист-ванной* с уплощенным фрагментом N(1)—C(1)—N(2)—C(2) (торсионный угол  $6,7(18)^\circ$ ) и отклонением атомов C(3) и C(4) от средней плоскости этого фрагмента на  $-0,85(2)$  и  $-0,59(2)\text{ \AA}$  соответственно. Циклы, содержащие атомы N(3), N(5) и N(7), находятся в конформации *софа*

Т а б л и ц а 4

## Водородные связи в структуре I

Связь (D—H...A)	Операция симметрии	$d(\text{H...A}), \text{ \AA}$	$d(\text{D—H}), \text{ \AA}$	$d(\text{D...A}), \text{ \AA}$	$\omega(\text{D—H...A}), \text{ град.}$
O(14)—H(14A)...O(2)	$x, 1/2-y, 1/2+z$	1,90	0,85	2,728(12)	163
O(14)—H(14B)...O(2)	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	1,92	0,85	2,745(12)	164
O(15)—H(15A)...O(4)	$-x, -y, 1-z$	1,92	0,85	2,756(14)	166
O(15)—H(15B)...O(4)	$1+x, y, z$	1,87	0,85	2,668(13)	156
N(2)—H(2)...O(12)	—	2,28	0,86	3,030(15)	145
N(3)—H(3)...O(3)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$	2,45	0,86	3,177(14)	142
N(4)—H(4)...O(15)	$x, 1/2-y, -1/2+z$	2,19	0,86	3,038(13)	171
N(5)—H(5)...O(2)	$-x, -1/2+y, 1/2-z$	1,96	0,86	2,791(14)	162
N(6)—H(6)...O(1)	—	2,48	0,86	3,033(15)	123
N(7)—H(7)...O(9)	$-1+x, y, z$	2,19	0,86	3,012(14)	160
N(8)—H(8)...O(6)	$-x, -y, 1-z$	2,20	0,86	3,061(14)	174

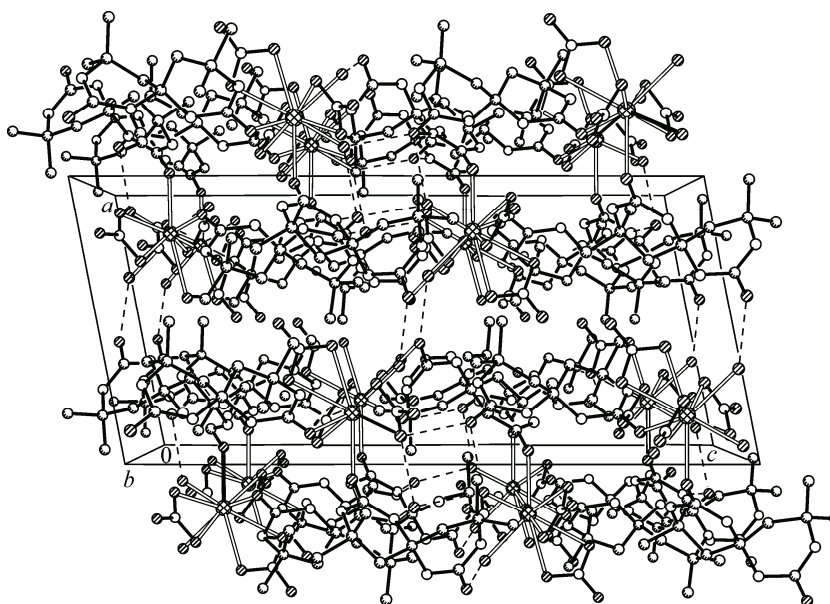


Рис. 2. Кристаллическая структура **I** по данным РСА

с отклонением атомов С(9), С(14) и С(15) от плоскостей остальных атомов цикла на  $-0,61(2)$ ,  $-0,54(2)$  и  $-0,60(2)$  Å соответственно.

В кристалле образованы множественные межмолекулярные водородные связи (табл. 4), которые связывают комплексные молекулы между собой (рис. 2).

Индексирование порошковой рентгенограммы подтвердило однофазность образца **I**, кристаллизующегося в пространственной группе  $P2_1/c$ . Расчет по методу Ритвельда уточнены параметры решетки, профильные параметры, фон и общая тепловая поправка. Получены следующие значения параметров решетки при  $T = 293$  К:  $a = 11,2777(4)$ ,  $b = 13,0774(5)$ ,  $c = 24,3453(9)$  Å,  $\beta = 101,129(3)^\circ$ ,  $V = 3523,0(2)$  Å<sup>3</sup>. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составлял 69 нм, микронапряжения практически отсутствовали. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе **I**.

Проведенное исследование показало, что при заданном мольном соотношении нитрата лантана и 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона *n*(соль)□*n*(лиганда) формируется молекулярный, моноядерно-билигандный комплекс — бис(4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион-О)-диаква-трис(нитрато-О,О')-лантан. Состав и строение которого подтверждены данными элементного анализа, результатами ИКС, РСА и РФА. Доказано, что лиганд может проявлять терминальную функцию и координируется через атомы кислорода карбамидных фрагментов в среде ацетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mahbub A., Fazal H., Khalid L.* // Indian J. Exp. Biol. – 1992. – **30**. – P. 1181.
2. *Старикович Л.С., Дудок Е.П., Сибирная Н.А. и др.* // Медична хімія. – 2009. – **11**, № 1. – С. 57.
3. *Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н. и др.* // Біологічні студії / J. Studia biologica. – 2009. – **3**, № 2. – С. 93.
4. *Мусатов А.Г., Семьяшкіна А.А., Дашевский Р.Ф.* // Хранение и переработка зерна. – 2007. – **7**. – С. 38.
5. *Гуревич А.С., Титов В.А., Бабаева Э.В. и др.* // Тез. докл. конф. "Интродукция, акклиматизация и культивация растений": – Калининград, 1998. – С. 30.
6. *Козичар М.В.* Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Херсон: Херсонский гос. аграрный ун-т, 1998.
7. *Нетреба Е.Е.* // Науч. вісник Ужг. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – **28**, № 2. – С. 40.
8. *Нетреба Е.Е.* // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2012. – **25**, № 4. – С. 255.



9. *Нетреба Е.Е.* // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2013. – **26**, № 1. – С. 323.
10. *Нетреба Е.Е.* // Вісник Харків. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – **21**, № 1026. – С. 319.
11. *Нетреба Е.Е.* // Журн. координац. химии. – 2013. – **39**, № 10. – С. 613.
12. *Нетреба Е.Е.* // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2013. – **26**, № 2. – С. 239.
13. *Нетреба Е.Е.* // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2013. – **2**. – С. 18.
14. *Нетреба Е.Е.* // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2013. – **26**, № 3. – С. 285.
15. *Нетреба Е.Е.* // Науч. вісник Ужг. ун-ту. Сер. Хімія. – 2013. – **30**, № 2. – С. 32.
16. *Нетреба Е.Е.* // Вестник СПбГУ. Сер. 4. – 2013. – **4**. – С. 131.
17. *Нетреба Е.Е.* // Журн. координац. химии. – 2015. – **41**, № 1. – С. 55.
18. *Нетреба Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А.* // Науч. вісник Ужг. ун-ту. Сер. Хімія. – 2011. – **25**, № 1. – С. 107.
19. *Нетреба Е.Е.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 4. – С. 756.
20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**. – P. 112.
21. *Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T.* FullProf 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. – Newsletter N 20 (May-August) Summer, 1998.
22. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: МГУ, 1977.
23. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
24. *Харитонов Ю.Я.* Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 2003.
25. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.