

STUDIUL SPECTROSCOPIC AL DIOXIMAȚILOR Co(III) NOI SINTETIZAȚI CU ANIONI POLIFLUOROMETALICI

Andrei RIJA, Eduard COROPCEANU, Olga BOLOGA, Victor PRIVALOV*, Olga CIOBĂNICĂ

Institutul de Chimie al AȘM

*Institutul de Chimie Generală și Anorganică din Moscova (Rusia)

It has been carried out the oriented synthesis of the new Co(III) dioximates with complex anions of fluorine of type $[Co(DioxH)_2L_2]_n \cdot X \cdot mH_2O$, where DioxH is the radical of dioxime: dimethylglyoxime (DH₂), 1,2-ciclohexandionedioxime (NioxH₂); L – aniline (An), thiocarbamide (Thio), pyridine (Py); X – $[SbF_6]^-$, $[TiF_6]^{2-}$. The Co(III) *trans*-dioximates form octahedric compounds with pseudomacrocyclic basis and neutral anionic ligand on the apical coordinates. The formation of the crystal structures is primarily governed by outer-sphere anions $[TiF_6]^{2-}$, $[SbF_6]^-$ and crystallization water molecules.

Introducere

Capacitatea generatoare de complecși a cobaltului(III) cu dioxime este bine cunoscută [1,2]. Formarea chelaților stabili implică un spectru larg de utilizări practice ale dioximaților cobaltului [2]. În dependență de condițiile de sinteză a fost observată posibilitatea formării complecșilor cu raportul Co:DH = 1:1 [3] (DH – radicalul dimetilgloximei), 1:2 [2] sau 1:3 [4]. Acest raport este condiționat atât de condițiile de sinteză (pH), cât și de natura liganzilor. În mediu acid au fost obținuți *trans*-dioximați ai Co(III) cu trei protoni localizați la trei grupe oxime. În mediu neutru, slab acid (pH~3-5) și slab bazic dimetilgloximații Co(III) au structură *trans*-octaedrică cu două legături intramoleculare O-H...O. S-a constatat că în mediu bazic (pH~8-10) are loc ruperea a încă unui proton de la grupa oximă a dimetilgloximei, care conduce la distrugerea unei legături de hidrogen. La ridicarea valorii pH-ului până la 12 are loc reorganizarea structurii carcasi complecșilor cu formarea *cis*-dioximaților binucleari, în care radicalii dioximei sunt amplasați sub un unghi apropiat de 90° [5]. Dimerii sunt stabiliizați din contul funcției de punte a grupelor oximice deprotonizate, care formează fragmentul Co-N-O-Co și puntea μ-oxo.

Sinteza dioximaților în prezența ionului de fluor a permis obținerea unor rezultate care scot în evidență niște deosebiri esențiale față de *bis*-dioximații tradiționali. În ei se pot realiza asociații *bi*- și *tri*-nucleari în raport Co:DH=1:2, în care resturile α-dioximei se află în același plan sau în planuri reciproc perpendiculare în poliedrul de coordinare al metalului. În compusul binuclear ionii Co³⁺ sunt uniți prin puntea μ-peroxo [6], iar în complexul trinuclear cu valență mixtă doi ioni Co³⁺ sunt înconjurați de șase atomi de azot a trei resturi coordinate de dimetilgloximă monodeprotonată. Ionul Co²⁺ este înconjurat de șase atomi de oxigen ai grupelor oxime deprotonate ale resturilor dimetilgloximei [7]. De asemenea, a fost obținut dimetilgloximatul trinuclear al Co(II) [8].

În ultimul timp a fost studiată o serie de complecși *trans*-octaedrici ai Co(III) de tipul $[Co(DioxH)_2L_2]_n \cdot X \cdot mH_2O$, unde: DioxH₂ – dimetilgloximă (DH₂), 1,2-ciclohexandionedioximă (NioxH₂), difenilgloximă (DfH₂), L – anilină (An), piridină (Py), trifenilfosfină (PPh₃), sulfanilamidă (SAM), tiocarbamidă (Thio) etc., iar X – anionul complex polifluorometalic [9-12]. Atomii de oxigen ai celor două resturi de dioximă sunt legați între ei prin legături intramoleculare de hidrogen O-H...O formând structură pseudomacrociclică. Moleculele din pozițiile axiale pot avea o amplasare diferită față de planul ecuatorial în dependență de natura dioximei, precum și a anionului complex. Acest fapt se datorează legăturilor de hidrogen și interacțiunilor π-π din complex. S-a constatat că natura anionului conferă complecșilor studiați diferite particularități structurale [9-12], biologice [13] și fizico-chimice [14].

Material și metode

Compoziția și structura acestor complecși a fost stabilită în baza datelor analizei elementelor, a spectroscopiei IR, UV-Vis, analizei termice, RMN. Spectrele IR ale compușilor obținuți au fost înregistrate la spectrofotometrul Specord-75-IR sub formă de paste din ulei de vaselină. Spectrele UV-Vis au fost înregistrate la spectrofotometrul Perkin Elmer Lambda 25, proba pregătită pentru analiză având concentrația de $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Analiza termică a complecșilor a fost efectuată în intervalul de temperaturi 20-550°C în atmosferă de aer, folosind derivatograful sistemului Paulik-Paulik-Erday cu viteza de creștere a temperaturii 2,5°C/min, masa probei – 50 mg, atmosfera – aer, sensibilitatea: DTG – 1/3; DTA – 2/10; TG – 50/100. Spectrele RMN pentru atomii ¹H, ¹⁹F au fost obținute la radiospectrometrul AC-200 „Bruker” cu frecvența de lucru 200,13 MHz pentru ¹H.

Partea experimentală

Sinteza $[Co(DH)_2(Thio)]_2[SbF_6] \cdot H_2O$. La amestecul de 0,17 g (0,001 mol) CoF₂·4H₂O și 0,26 g (0,001 mol) NaSbF₆ în 30 ml apă s-au adăugat 0,23 g (0,002 mol) dimetilgloximă în 40 ml metanol și 0,15 g (0,002 mol)

tiocarbamidă în 10 ml apă. Soluția obținută s-a încălzit timp de 15 minute la baia de apă într-un creuzet de grafit la temperatura de $\sim 70^{\circ}\text{C}$. În timpul încălzirii prin soluție s-a barbotat aer. Din soluția de culoare cafenie-închis la răcire lentă se separă cristale sub formă de bipiramide tetragonale de culoare cafenie-vișinie (randamentul $\sim 23\%$). Compusul este solubil în apă și alcooli.

Sinteza $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{TiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La soluția 0,37g (0,001 mol) $\text{CoTiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 30 ml apă s-au adăugat 0,28g (0,002 mol) 1,2-ciclohexandiondioximă în 40 ml metanol și 0,15 g (0,002 mol) tiocarbamidă. Soluția obținută s-a încălzit timp de 10 minute la baia de apă într-un creuzet de grafit la temperatura de $\sim 80^{\circ}\text{C}$. Din soluția de culoare cafenie-închis a doua zi se observă pe pereții vasului cristale aciforme de culoare cafenie-închis. Cristalele sunt separate prin filtrare și uscate la condițiile camerei (randamentul $\sim 52\%$). Compusul este slab solubil în apă, solubil în metanol și dimetilsulfoxid.

După o metodă analogică s-au obținut și ceilalți dioximați ai Co(III) cu liganzii din planul ecuatorial – dimetilglioixima și 1,2-ciclohexandiondioxima; liganzi apicali – anilina, tiocarbamida. Acești compuși sunt stabili în aer. În cazul compușilor cu dimetilglioiximă este caracteristică o solubilitate mai mare a lor în apă, pe când compușii ce conțin în poziție ecuatorială radicali de 1,2-ciclohexandiondioximă sunt mai bine solubili în metanol. Rezultatele analizei elementelor și randamentul sintezei pentru compușii cercetați sunt prezentate în Tabel.

Tabel

Analiza elementelor și randamentul sintezei unor dioximați ai Co(III)

Nr.	Formula	Randament, %	Masa moleculară, g/mol	calculat / (găsit), %			
				Co	C	H	N
I	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{SbF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	23	695,16	8,48 (8,37)	17,28 (17,11)	3,48 (3,39)	16,12 (16,04)
II	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{SbF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	19	747,24	7,89 (7,81)	22,50 (22,34)	3,78 (3,69)	14,99 (14,82)
III	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{SbF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	27	729,17	8,08 (7,90)	32,94 (32,79)	4,15 (3,92)	11,53 (11,41)
IV	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2][\text{SbF}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21	799,26	7,37 (7,23)	36,06 (35,89)	4,54 (4,37)	10,51 (10,36)
V	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{TiF}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53	1080,68	10,91 (10,79)	22,23 (21,97)	4,48 (4,16)	20,74 (20,59)
VI	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{TiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52	1202,85	9,80 (9,56)	27,96 (27,74)	4,86 (4,37)	18,63 (18,51)
VII	$[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{An})_2][\text{TiF}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$	43	1130,69	10,42 (10,28)	42,89 (42,73)	5,17 (4,97)	14,87 (14,69)
VIII	$[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{An})_2][\text{TiF}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39	1252,85	9,40 (9,27)	46,02 (45,88)	5,47 (5,29)	13,42 (13,31)

Rezultate și discuții

În baza rezultatelor obținute la analiza elementelor (*a se vedea* Tabelul), se poate presupune că în urma sintezei în amestecul reactant are loc formarea complexului octaedric prin legarea a doi radicali de dioximă la ionul central în plan ecuatorial (pozițiile 2-5) și a două molecule neutre în pozițiile 1,6 (Fig.1). În spectrul UV-Vis înregistrat pentru compusul I (Fig.2, curba 1) se observă două benzi de absorbție. Prima bandă în regiunea 236 nm caracterizează transferul $\pi\text{-}\pi^*$ în cadrul grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$, iar a doua bandă aflată în regiunea 336 nm indică prezența moleculelor coordinate de tiocarbamidă amplasate în poziție *trans*. Peste o zi aceeași soluție iarăși a fost supusă analizei UV-Vis. Prin compararea acestor două spectre s-a observat o micșorare a intensității benzii din regiunea 336 nm și o creștere a benzii din regiunea 236 nm (Fig.2, curbele 1, 2).

Acest fapt se datorează substituției moleculelor de tiocarbamidă din pozițiile axiale cu moleculele de solvent și trecerea ei în tiocarbamidă liberă. În compusul II la fel sunt prezente două benzi de absorbție: prima în regiunea 237 nm, iar a doua în regiunea 336 nm. Ca și în cazul compusului I, pentru compusul II se observă o micșorare a intensității benzii la 336 nm (Fig.2, curbele 3, 4) caracteristică pentru tiocarbamida coordinată și creșterea benzii din regiunea 237 nm.

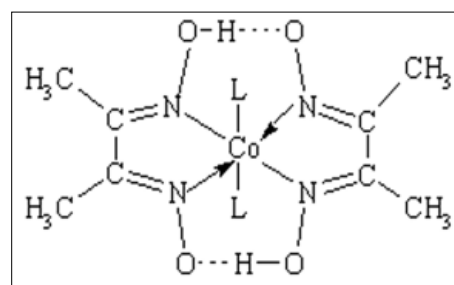


Fig.1. Reprezentarea schematică a cationului $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{L}_2]^+$.

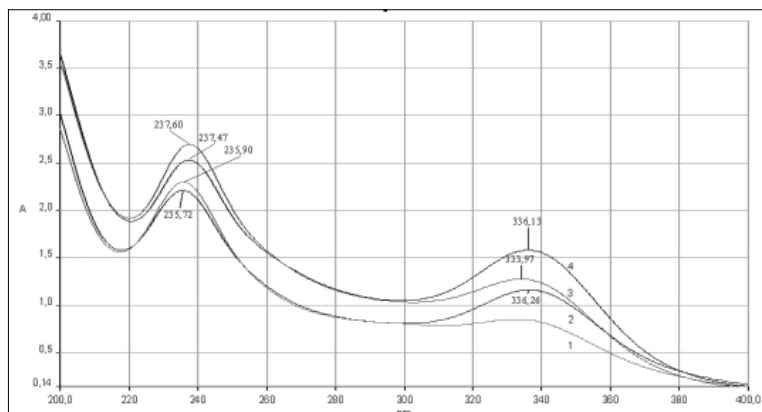


Fig.2. Spectrul UV-VIS al compușilor I și II (intervalul dintre înregistrări 24 ore).

cadrul grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ (V) sau $\text{Co}(\text{NioxH})_2$ (VI) (regiunea 235 și 237 nm, respectiv) și a tiocarbamidei coordonate (regiunea 337 nm pentru ambii compuși, diferența fiind doar de câteva zecimi de nm). Pentru compusul VI la fel se observă micșorarea intensității benzii din regiunea 337 nm cu o mărire slabă a intensității benzii din regiunea 237 nm (Fig.3, curbele 3, 4). Pentru acest compus de asemenea se poate presupune că are loc substituirea

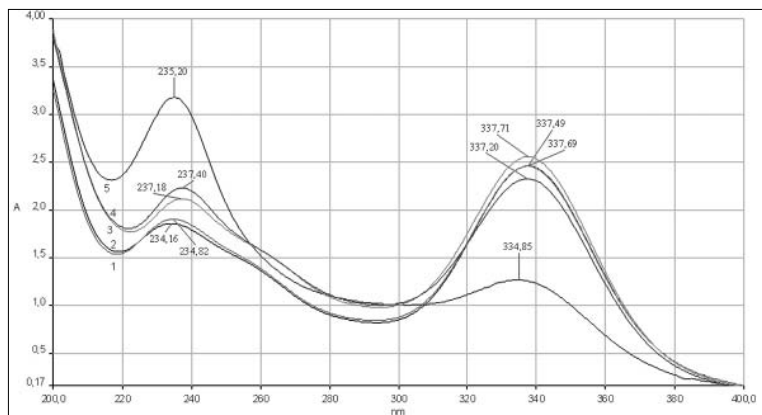


Fig.3. Spectrul UV-Vis al compușilor V, VI (intervalul dintre înregistrări 24 ore).

moleculor de tiocarbamidă coordonată cu moleculele de solvent. Anume acest fenomen influențează mărirea intensității benzii din regiunea 237 nm, fiindcă banda de absorbție pentru tiocarbamide liberă coincide cu banda de absorbție caracteristică transferului $\pi-\pi^*$ de la metal la ligandul din planul ecuatorial. Pentru compusul V în timp scurt (24 ore) nu se observă această micșorare a benzii de absorbție din regiunea 337 nm (Fig.3, curbele 1, 2, peste o zi). Însă, după 10 zile spectrul UV-Vis al aceleiași soluții a arătat totuși o diminuare a intensității benzii caracteristice tiocarbamidei coordonate (curba 5), ceea ce dovedește o stabilitate mai înaltă a complexului în soluție.

În spectrele IR ale compușilor I, III, V, VII sunt prezente benzile de absorbție $\nu(\text{CN})=1360-1380 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})=1230-1245 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO})=1080-1095 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OHO})=1825-1750 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{OH})=970-985 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{CNO})=730-745 \text{ cm}^{-1}$, care indică prezența radicalului de dimetilgloximă în complex, iar benzile $\nu_{\text{s}}(\text{Co-N})=505-525 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{as}}(\text{Co-N})=425-440 \text{ cm}^{-1}$ arată că acest radical se leagă de generatorul de complex prin atomul de azot. Pentru complexii II, IV, VI, VIII în spectrele IR la fel sunt prezente benzile de absorbție $\nu(\text{CN})=1335-1360 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO})=1220-1240 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO})=1060-1085 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{OH})=960-980 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma(\text{CNO})=705-725 \text{ cm}^{-1}$, iar benzile $\nu_{\text{s}}(\text{Co-N})=535-560 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{as}}(\text{Co-N})=430-450 \text{ cm}^{-1}$ arată coordinarea 1,2-ciclohexandiondioximei la atomul de cobalt. Prezintă interes faptul că în regiunea $\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$, de obicei, nu se observă banda corespunzătoare de absorbție. Însă, în unele cazuri se observă două benzi, fenomen interpretat ca o legătură de hidrogen $\text{O-H}\cdots\text{O}$ asimetrică dintre radicalii moleculelor dioximelor.

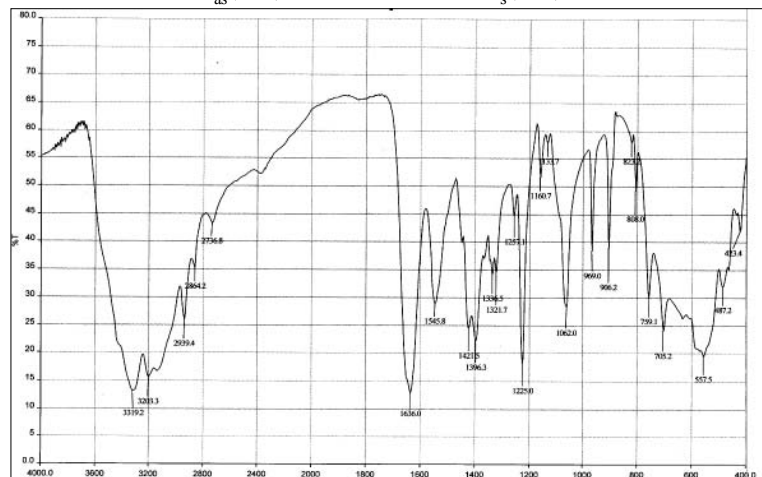


Fig. 4. Spectrul IR al complexului $[\text{Co}(\text{NioxH})_2\text{Thio}_2]_2[\text{TiF}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Odată cu substituirea moleculelor de tiocarbamidă coordonată are loc și deplasarea benzii spre valori mai joase. Din curbele 3 și 4 se observă trecerea benzii din regiunea 336 nm în regiunea 334 nm. Pentru compusul III banda caracteristică transferului $\pi-\pi^*$ în cadrul grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ este deplasată spre valori mai mari – 248 nm. Aceasta are loc, probabil, datorită ligandului din poziția axială anilina. A doua bandă, în regiunea 352 nm, corespunde anilinei coordonate. Cele două benzi din spectrul UV-Vis pentru compusul VII practic coincid cu benzile caracteristice compusului III. Pentru compușii V și VI de asemenea se găsesc cele două benzi de absorbție care corespund transferului $\pi-\pi^*$ în

cadrele grupei $\text{Co}(\text{DH})_2$ (V) sau $\text{Co}(\text{NioxH})_2$ (VI) (regiunea 235 și 237 nm, respectiv) și a tiocarbamidei coordonate (regiunea 337 nm pentru ambii compuși, diferența fiind doar de câteva zecimi de nm). Pentru compusul VI la fel se observă micșorarea intensității benzii din regiunea 337 nm cu o mărire slabă a intensității benzii din regiunea 237 nm (Fig.3, curbele 3, 4). Pentru acest compus de asemenea se poate presupune că are loc substituirea moleculelor de tiocarbamidă coordonată cu moleculele de solvent. Anume acest fenomen influențează mărirea intensității benzii din regiunea 237 nm, fiindcă banda de absorbție pentru tiocarbamide liberă coincide cu banda de absorbție caracteristică transferului $\pi-\pi^*$ de la metal la ligandul din planul ecuatorial. Pentru compusul V în timp scurt (24 ore) nu se observă această micșorare a benzii de absorbție din regiunea 337 nm (Fig.3, curbele 1, 2, peste o zi). Însă, după 10 zile spectrul UV-Vis al aceleiași soluții a arătat totuși o diminuare a intensității benzii caracteristice tiocarbamidei coordonate (curba 5), ceea ce dovedește o stabilitate mai înaltă a complexului în soluție.

Frecvențele $\nu(\text{NH})=3300-3370 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH})=3210-3240 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NH}_2)=1615-1640 \text{ cm}^{-1}$, $[\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})+\delta(\text{HNC})]=1060-1075 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NCS})=412-415 \text{ cm}^{-1}$ indică prezența tiocarbamidei coordonate în dioximații respectivi, deoarece aici au fost observate mici modificări în valorile benzilor de absorbție ale

oscilațiilor de valență și de deformare față de valorile caracteristice tiocarbamidei libere.

Molecula de anilină la fel are benzi de absorbție caracteristice inelului benzenic $[\nu(\text{CC})+\delta(\text{CCH})]=1590-1602\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CC})=1035\text{ cm}^{-1}$, $[\gamma(\text{CCC})+\gamma(\text{CNC})]=620-625\text{ cm}^{-1}$ și benzile $\nu_{\text{as}}(\text{NH})=3315-3375\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})=3205-3245\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NH}_2)=1605-1630\text{ cm}^{-1}$ caracteristice pentru grupa NH_2 .

Rezultatele de mai sus au fost confirmate și prin studiul cu ajutorul metodei RMN a soluțiilor compușilor V, VI, VII în D_2O la temperatura camerei. La dizolvare dioximatul își păstrează configurația *trans*, deoarece spectrul RMN ^1H a arătat că protonii a patru grupe metilice ce aparțin la doi radicali de dimetilgloximă (pentru compușii V și VII) sunt echivalenți din punct de vedere magnetic, formând un singur semnal în spectrul de rezonanță ($\delta\text{CH}_3=2,308$ (V), $2,010$ (VII) ppm) [15,16]. Pentru compusul ce conține în plan ecuatorial ligandul 1,2-ciclohexandiondioximă, datorită celor două perechi de grupe CH_2 echivalente în spectrul RMN ^1H , apar două semnale: [$\delta_1\text{CH}_2=1,635$ ppm(C_4, C_5); $\delta_2\text{CH}_2=2,795$ ppm(C_3, C_6) (VI)] (Fig.5).

Prezența anionului $[\text{TiF}_6]^{2-}$ în sfera externă (Fig.6) este dovedită de semnalul în spectrul RMN ^{19}F la $72,284$ (V), $72,208$ (VI) și $72,618$ (VII) ppm ($\delta[\text{TiF}_6]^{2-}$) [17].

Analiza spectrelor IR, UV-Vis și RMN a permis formularea concluziei despre structura *trans*-octaedrică a complexelor obținute.

Studiul comparativ al dioximaților Co(III) (compușii I, V și VI) a permis de a elucida comportarea la temperatură și procesele distructive în acești complecși. Descompunerea termică este constituită din trei etape: înlăturarea apei de cristalizare, eliminarea liganzilor axiali și termoliza totală. Pentru acești complecși apa de cristalizare se degajă într-o singură etapă în intervalul de temperatură $40-160^\circ\text{C}$, iar calculele arată prezența unei singure molecule de apă pentru compusul I, două molecule pentru compusul V și trei molecule pentru compusul VI. A doua etapă (efect exotermic) are loc în intervalul de temperatură $185-260^\circ\text{C}$ și este însoțit de eliminarea oxidativă a ligandului din poziția axială. A treia etapă la fel este un exoefect și are loc în intervalul $235-290^\circ\text{C}$. Procesul descompunerii totale se manifestă până la 540°C , mai stabil fiind compusul VI.

În baza cercetărilor realizate se poate formula concluzia despre compoziția și particularitățile fizico-chimice ale complexelor analizați, structura fiind presupusă prin analogie cu dioximații studiați anterior și descifrați cu ajutorul metodei difracției cu raze X.

Referințe:

1. Чугаев Л.А. Металлические соединения α -диоксимов // Избранные труды. Том 1. - Москва: Изд-во АН СССР, 1954. - 636 с.
2. Ботшанский М.М., Дворкин А.А., Симонов Ю.А., Малиновский Т.И. - В сб: Кристаллические структуры неорганических соединений. - Кишинев: Штиинца, 1974, с.26-61.
3. Малиновский С.Т., Симонов Ю.А., Аблов А.В., Болога О.А. // Доклады АН СССР. - 1977. - Т.232. - С.326.
4. Nakahara A.N., Tsuchida R. // J. Amer. Chem. Soc. - 1954. - Vol.76. - P.3103.
5. Симонов Ю.А., Заводник В.Е., Шкурпело А.И., Болога О.А. // Журнал структ. химии. - 1985. - Т.26.- №2. - С.99-106.
6. Симонов Ю.А., Дворкин А.А., Гуля А.П., Соболев А.Н., Болога О.А., Грэдинару Д.И., Гэрбэлэу Н.В., Малиновский Т.И. // Доклады АН СССР. - 1989. - Т.305. - №3. - С.635-638.
7. Симонов Ю.А., Болога О.А., Дворкин А.А., Гуля А.П., Грэдинару Д.И., Гэрбэлэу Н.В. // Координационная химия. - 1994. - Т.20.- №2. - С.106-110.

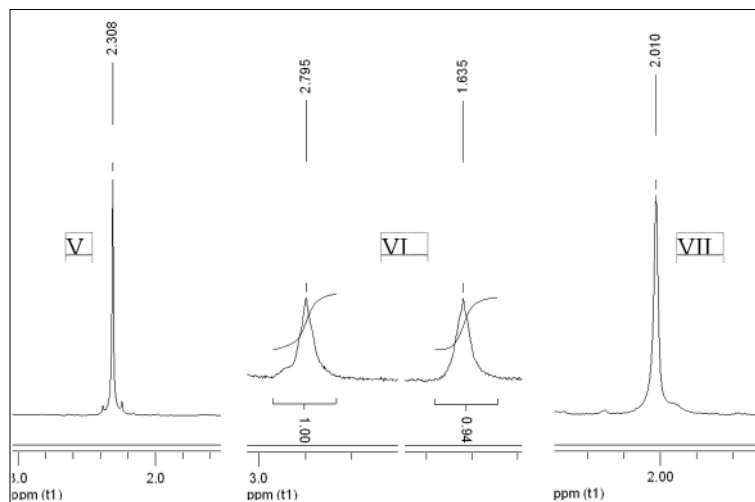


Fig.5. RMN ^1H δCH_3 (compușii V, VII) și δCH_2 (compusul VI) în D_2O .

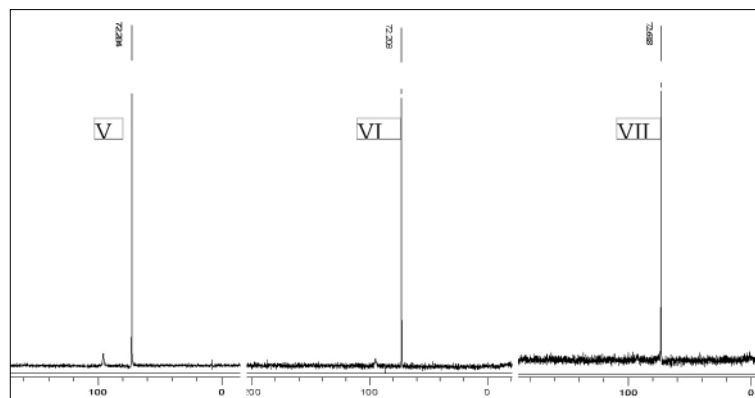


Fig.6. RMN ^{19}F ($\delta[\text{TiF}_6]^{2-}$) (compușii V, VI și VII) în D_2O .

8. Gradinaru J., Malinovskii S, Gdaniec M., Zecchin S. // Polyhedron. - 2006. - Vol.25. - No17. - P.3417-3426.
9. Малиновский С.Т., Болога О.А., Коропчану Э.Б., Гданец М., Гэрбэлэу Н.В. // Журнал структ. химии. - 2007. - Т.48. - №4. - С.740-746.
10. Рижя А.П., Коропчану Э.Б., Болога О.А., Малиновский С.Т., Гданец М. // Журнал структ. химии. - 2007. - Т.48. - №6. - С.1197-1202.
11. Коропчану Э.Б., Рижя А.П., Шофранский В.Н., Болога О.А., Гданец М., Малиновский С.Т. // Журнал структ. химии. - 2007. - Т.48. - №6. - С.1175-1182.
12. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А., Гданец М., Болога О.А., Гэрбэлэу Н.В. // Журнал неорганической химии. - 2002. - Т.47. - №10. - С.1604-1609.
13. Десятник А.А., Гэрбэлэу Н.В., Коропчану Э.Б., Тюриня Ж.П., Лаблюк С.В., Болога О.А., Клапко С.И. // Координационная химия. - 2002. - Т.28. - №2. - С.144-145.
14. Soroceanu E., Gărbălău N., Bologa O., Cernei G. // Analele Științifice ale USM. Seria „Științe chimico-biologice”. - 2000. - P.312-314.
15. Гуля А.П., Аблов А.В., Болога О.А., Щербаков В.А. // Координационная химия. - 1976. - Т.2. - №1. - С.14-17.
16. Das J.K., Dash K.C. // Polyhedron. - 1985. - Vol.4. - No6. - P.1109-1117.
17. Тарасов В.П., Привалов В.И. - В сб: Итоги науки и техники. - Москва: ВИНТИ, 1989.- 135 с.

Notă: *Lucrarea este efectuată cu suportul financiar al Proiectului independent 08.819.05.06A (CSȘDT), contract de finanțare 25/ind din 31 ianuarie 2008 și bursa FMS.*

Prezentat la 15.04.2008