

УДК 546.73:541.49+548.737

В.А. Потаскалов, Н.І. Потаскалова, А.О. Зульфїгаров, О.О. Андрїйко

ТРИЯДЕРНІ КОМПЛЕКСИ СО (III) З ТРИЕТАНОЛАМІНОМ

The polynuclear complexes of 3d-metals with aminoalcohols or their deprotonated forms can be catalytically active due to the availability of two close atoms of different metals connected with bridge oxygen atoms. Heterometal complexes of Co(III) can be used for synthesis of high efficient catalysts for processes with electron transfer by creating the nanostructured electrocatalytic centres on the surface using preliminary adsorption of complexes followed by pyrolysis at certain temperatures. Based on inner-complex compound of Co(III) with triethanolamine [CoHtetmH₂tetm], a series of trinuclear heterometal complex compounds with 3d-metals Me[CoHtetm₂]₂ (where Me = Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺) have been obtained. This type of structures corresponds to polynuclear inner-complex compounds. We also consider some possible schemes of atoms coordination in these complexes. By employing the elemental analysis and IR-spectra measurements, we prove the inner-complex character of complexes. In addition, we draw the conclusion about the CoO₄N₂ coordination environment of the cobalt and translocation of the nitrogen atoms in the ion [CoHtetm₂]⁻, which serves as the complicated complex ligand. Trinuclear compounds can be used as precursors for synthesis of several cation and anion complexes, pyrolysis products, which are catalytically active on the solid carriers.

Вступ

Сучасна хімія комплексних сполук невідривно пов'язана з актуальною проблемою практичного застосування комплексів для отримання нових композиційних матеріалів і сполук з каталітичними властивостями. Детальне дослідження будови та властивостей комплексів, а також впливу умов одержання, має як теоретичне, так і практичне значення для застосування комплексів у різних галузях техніки.

На кафедрі загальної та неорганічної хімії НТУУ "КПІ" проводяться систематичні дослідження комплексів 3d-металів з аміноспиртами. Аміноспирти є поліфункціональними O,N-лігандами, які можуть приєднуватись до іонів металів як нейтральні молекули або у депротонаній формі, утворюючи аміноалкоголяти. В останньому випадку атоми різних металів можуть з'єднуватись містковими атомами кисню, внаслідок чого виникають гетерометальні поліядерні комплекси [1–3]. Поліядерні комплексні сполуки 3d-металів з аміноспиртами або їх депротонованими формами можуть мати унікальні властивості як каталізатори, як матеріали з різними магнітними властивостями чи біологічно активні сполуки, що зумовлено наявністю двох близько розташованих атомів різних металів, з'єднаних містковими атомами кисню аміноспирту [4].

Останнім часом було запропоновано використання гетерометальних комплексів для отримання нових високоефективних каталізаторів процесів, пов'язаних із перенесенням електрона. Відомо, що для таких процесів ефективними каталізаторами є оксиди 3d-металів

шпінельної структури [5]. Але їх низька електрична провідність не дає змоги прямого використання в електрохімічних пристроях, крім того нанесення оксидів на вугільну чи іншу інертну матрицю є доволі складним технологічно. Нещодавно було показано, що ця проблема може бути розв'язана шляхом створення "шпінельного" наноструктурного електрокаталітичного центра на поверхні матриці при адсорбції гетерометальних комплексів із наступним піролізом за певних температур [6].

Така можливість вперше була встановлена для реакцій електровідновлення кисню в металоповітряних хімічних джерелах струму [6–8]. Показано, що піролізом при 500–600 °С в інертній атмосфері нанесених на вуглецевий носій аміноетилатних комплексів можна отримати каталітичноактивні центри по типу складних оксидів, на зразок шпінелі.

Пізніше нами було встановлено, що цей механізм каталізу може бути використаний в іншій електрохімічній реакції, оборотній інтеркаляції літію з апротонних електролітів у графіт. У працях [9, 10] показано, що модифікування графітових матеріалів продуктами піролізу комплексних сполук 2Co–Me з моно-, ді- та триетаноламіном при 500–700 °С дуже поліпшує електрохімічні характеристики графітового матеріалу негативного вуглецевого електрода літій-іонного акумулятора. Активність каталізаторів при цьому зростає при зміні природи металу в ряду Cu–Co < Zn–Co < Ni–Co. Можна стверджувати, що електрокаталіз продуктами піролізу поліядерних комплексів металів з етаноламінами не обмежується наведеними вище прикладами, можливо, що він буде ефектив-

ним і для інших подібних процесів, пов'язаних із перенесенням електрона через міжфазну поверхню розподілу.

Постановка задачі

Мета роботи – отримати новий клас комплексів гетерометальних внутрішньоконкомплексних сполук (ВКС) на основі комплексу Co (III) з триетаноламіном, тобто триядерні комплексні сполуки неелектролітного типу зі співвідношенням $\text{Co}^{3+}:\text{Me}^{2+} = 2:1$ (де $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), в яких залишки аміноспиртового комплексу кобальту $[\text{CoHtetm}_2]^-$ виступають як складний ліганд.

Обґрунтування вибору об'єкта дослідження

Основою для отримання багатоядерних гетерометальних комплексних сполук є внутрішньоконкомплексна сполука Co (III) з триетаноламіном (H_3tetm , або $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$), яка має сформоване координаційне оточення кобальту типу CoO_4N_2 .

Комплекс кобальту (III) з триетаноламіном складу $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ був однією з перших сполук кобальту з триетаноламіном, яка не містила протиіонів зовнішньої сфери та була віднесена до внутрішньоконкомплексних сполук. Дослідження властивостей сполуки дало можливість висловити припущення про можливість будову координаційного вузла кобальту з трансрозташуванням донорних атомів нітрогену частково депротонованих фрагментів аміноспирту (де $\text{Htetm} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2^{2-}$, $\text{H}_2\text{tetm} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^-$).

Проведене рентгеноструктурне дослідження монокристалу сполуки [11] підтвердило запропоновану версію про октаедричне оточення кобальту (III). Координаційний октаедр дещо видовжений за лінією зв'язку $\text{N} \cdots \text{Co} \cdots \text{N}$, що виявляє загальну тенденцію координації триденатних лігандів граневого типу на основі аліфатичних аміноспиртів.

Сполука $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$ дуже стійка за рахунок хелатного ефекту при утворенні п'ятичленних циклів спиртових фрагментів аміноспирту, два з яких розташовані в екваторіальній площині, а два в аксіальній.

Для триетаноламіну відомо кілька ВКС з кобальтом: згадана сполука $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що кристалізується у вигляді темно-червоних ромбічної форми кристалів і містить тільки Co^{3+} , а також сполука $[\text{Co}_2\text{HtetmTetm}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

зеленого кольору, до складу якої входять два атоми кобальту у співвідношенні $\text{Co}^{3+}:\text{Co}^{2+} = 1:1$ [12]. Обробка маточного розчину, після відділення зеленого ВКС, гіпохлоритом натрію або хлоратом калію з часом приводила до утворення бірюзово-зеленого комплексу складу $[\text{CoTetm}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13], який містить тільки Co^{3+} з імовірною багатоядерною будовою.

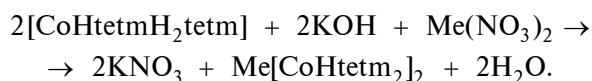
Для отримання багатоядерних гетерометальних комплексів була використана ВКС $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$, як найбільш досліджена і яку вважаємо найстійкішою і найвдалішою при виборі для утворення поліядерних сполук шляхом утворення місткових зв'язків $\text{Co}^{3+} \cdots \text{O} \cdots \text{Me}^{2+}$.

З метою практичного застосування для отримання прекурсорів з електрокаталітичною активністю раніше нами було отримано ряд комплексних електролітів за реакцією взаємодії ВКС кобальту (III) з триетаноламіном $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \times \times 6\text{H}_2\text{O}$ із солями 3d-металів загальною формулою $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]_2\}\text{X}_2$, де $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$.

Отримані гетерометальні ВКС можуть бути використані для отримання катіонних комплексів з різними аніонами, для яких не отримані комплекси електролітного типу $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]_2\}\text{X}_2$, а також аніонних похідних із катіонами активних металів $\text{Me}_1\{\text{Me}_2[\text{CoTetmHtetm}]\}$ (де $\text{Me}_1 = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$). Окремий інтерес становлять можливості отримання гетерометальних сполук з більшою кількістю катіонів металів ніж три або введення декількох різних катіонів.

Синтез і дослідження триядерних комплексів

Триядерні комплексні сполуки синтезували за реакцією між свіжоприготованою внутрішньоконкомплексною сполукою кобальту (III) $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яка отримана за методикою [14], та солями двовалентних металів: кобальту, нікелю, купруму та цинку в лужному середовищі. Для цього розчиняли нітрат металу у метиловому спирті та додавали до сухої сполуки ВКС. Ретельно розтирали отриману суспензію до розчинення ВКС, а потім додавали спиртовий розчин гідроксиду калію. Для роботи використовували реактиви марки "хч" та "чда". Співвідношення реагентів по кількості молів 0,04:0,02:0,04, що відповідає 2:1:2 відповідно до рівняння



Після відокремлення нітрату калію, фільтрат залишали для подальшої кристалізації на повітрі. За добу помітно утворення дрібнокристалічного осаду. З часом вихід осаду збільшується, але значного укрупнення кристалів не відбувається. Кристали відфільтровували та промивали сумішшю метанолу й ізопропанолу, взятих у співвідношенні 1:1, та висушували ефіром.

На повітрі сполуки доволі стійкі, за винятком цинк-кобальтової, яка з часом розпливається. У водному середовищі сполуки нестійкі, руйнуються з утворенням гідроксидів відповідних металів. Нікель-кобальтова та цинк-кобальтова сполуки розчинні в метанолі і диметилсульфоксиді, мідно-кобальтова сполука малорозчинна в цих розчинниках.

В отриманих сполуках вміст кобальту (+2) визначали потенціометричним титруванням гексаціанофератом (III) калію без руйнування [15], загальний вміст кобальту – після його відновлення в кислотах при руйнуванні комплексу [16], а кобальт (+3) – як різницю між ними.

Вміст нітрогену визначали за Дюма і з використанням аналізатора "Perkin Elmer 2400 CHN". Вміст кристалізаційної води вимірювали гравіметрично, за втратою ваги при висушуванні комплексу без руйнування при 80–120 °С.

Вміст нікелю визначали гравіметричним диметилглюксиматним методом, купруму – іодометричним, цинку – об'ємним методом [16].

Знайдені та розраховані дані елементного аналізу отриманих сполук, яким запропоновано склад $\{Me[CoHtetm_2]_2\} \cdot nH_2O$ (де $n = 2, 7, 10, 12$), наведено в табл. 1.

Відповідно до знайденого відсоткового вмісту елементів можна розглядати будову триядерних комплексів $Co^{3+}:Me^{2+}:Co^{3+}$ залежно від транс- або цисположення донорних атомів нітрогену у складі координаційного вузла

фрагмента вихідного кобальтового ВКС $[CoHtetm_2]^-$ (рис. 1, а і б).

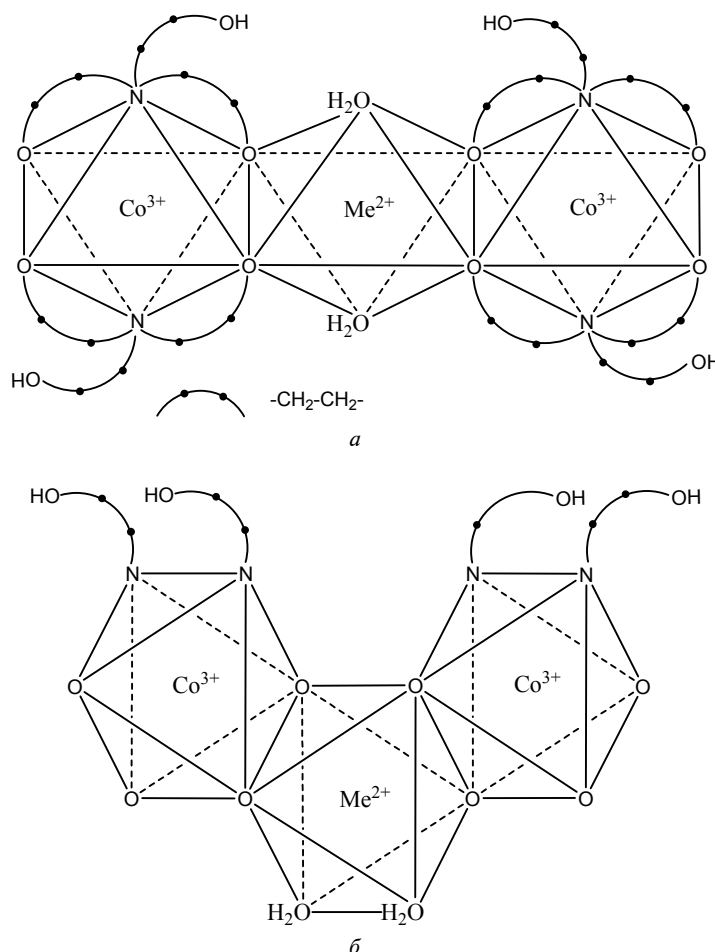


Рис. 1. Схема координації атомів у триядерних комплексах $Me[CoHtetm_2]_2$ за умови транс- $N,N-[CoHtetm_2]^-$ (а) та цис- $N,N-[CoHtetm_2]^-$ (б)

Електронні спектри поглинання гетерометальних комплексів отримано з розведених спиртових розчинів на спектрофотометрі UNICO 2100.

Дослідження електронних спектрів поглинання показало, що спостерігається зміщення смуги $d-d$ електронного переходу кобальту ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ у спектрі $[CoHtetmH_2tetm] \cdot 6H_2O$ 556,7 до 570–572 нм для сполук $Me[CoHtetm_2]_2$. Положення смуг поглинання в спектрах за декілька годин зміщується до 580 нм і розчин стає мутним за добу, ймовірно, внаслідок поступового руйнування через гідроліз.

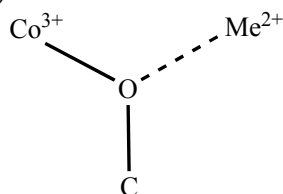
Подібність у спектрах поглинання комплексних сполук дає змогу зробити висновки про

Таблиця 1. Результати елементного аналізу отриманих комплексних сполук

Склад	Вміст, %			
	Знайдено/Розраховано			
	Co ³⁺	Me ²⁺	N	H ₂ O
$\{Co[CoHtetm_2]_2\} \cdot 10H_2O$	12,26/12,46	6,02/6,23	5,76/5,92	18,84/19,03
$\{Ni[CoHtetm_2]_2\} \cdot 7H_2O$	13,09/13,22	6,52/6,58	6,21/6,28	14,22/14,14
$\{Cu[CoHtetm_2]_2\} \cdot 2H_2O$	14,51/14,61	7,76/7,88	6,86/6,95	4,28/4,46
$\{Zn[CoHtetm_2]_2\} \cdot 12H_2O$	11,57/11,92	6,30/6,41	5,41/5,67	20,12/21,86

збереження координаційного оточення кобальту (III), тобто можна стверджувати, що комплексний іон $[\text{CoHtetm}_2]^-$ виступає як складний бідентатний ліганд при утворенні гетерометальних сполук.

На основі цього на рис. 2 запропоновано схему координації при утворенні таких сполук, яка враховує результати рентгеноструктурного дослідження для комплексу $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$, що вказує на транс-*N,N*-розташування координуваних атомів нітрогену триетаноламінових фрагментів. Атоми оксигену депротонованих спиртових груп координовані атомами кобальту (III) фрагментів $[\text{CoHtetm}_2]^-$, а також атомами металу (II):



Таким чином, у триядерній структурі катіон Me^{2+} утримується розташованими в одній площині атомами оксигену депротонованих спиртових груп триетаноламіну, утворюючи координаційне оточення MeO_4 ($\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$), та може доповнюватися до їх характерних значень за рахунок атомів оксигену молекул води, утворюючи координаційне оточення MeO_6 ($\text{Me}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) (див. рис. 2).

Підтвердження такого розташування атомів у гетерометальній триядерній внутрішньоконкомплексній сполуці надають нам результати, отримані при дослідженні гомоядерного вихідного ВКС кобальту. При тривалому зберіганні темно-червоні кристали $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

обсмовлюються, що вочевидь пов'язано з руйнуванням комплексу. За результатами елементного аналізу темно-зелені кристали, які виділені з цього залишку, відповідають складу $[\text{Co}_3(\text{Htetm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Потенціометричне титрування дало змогу визначити, що комплекс містить кобальт (III) і кобальт (II) у співвідношенні дуже близькому до 2:1. Імовірно, що за рахунок відновних властивостей аміноспирту частина кобальту перейшла до двовалентного стану. На нашу думку, отриманий комплекс являє собою аналог гетерометальних комплексів і йому може бути приписаний склад $\{\text{Co}[\text{CoHtetm}_2]\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Непрямим підтвердженням цього можна вважати той факт, що при намаганні перекристалізувати сполуку з водноспиртового середовища спостерігається гідроліз з утворенням гідроксиду кобальту (II) і вихідної ВКС $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$.

Для підтвердження наведеної на рис. 2 структури триядерної ВКС були отримані ІЧ-спектри поглинання сполук у твердому стані та проведено віднесення основних смуг.

ІЧ-спектри отримані з використанням спектрофотометра "Specord 75 UR" в області частот $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ в таблетках з КВг.

На рис. 3 наведено ІЧ-спектри отриманих сполук і вихідного ВКС, а в табл. 2 – значення основних частот поглинання. Порівняння спектрів поглинання багатоядерних сполук кобальту з триетаноламіном у літературних джерелах раніше не наводилось. У високочастотній області спектра поглинання $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, де проявляються валентні симетричні й антисиметричні коливання кристалізаційної води та валентні коливання груп OH фрагментів $-\text{CH}_2-$

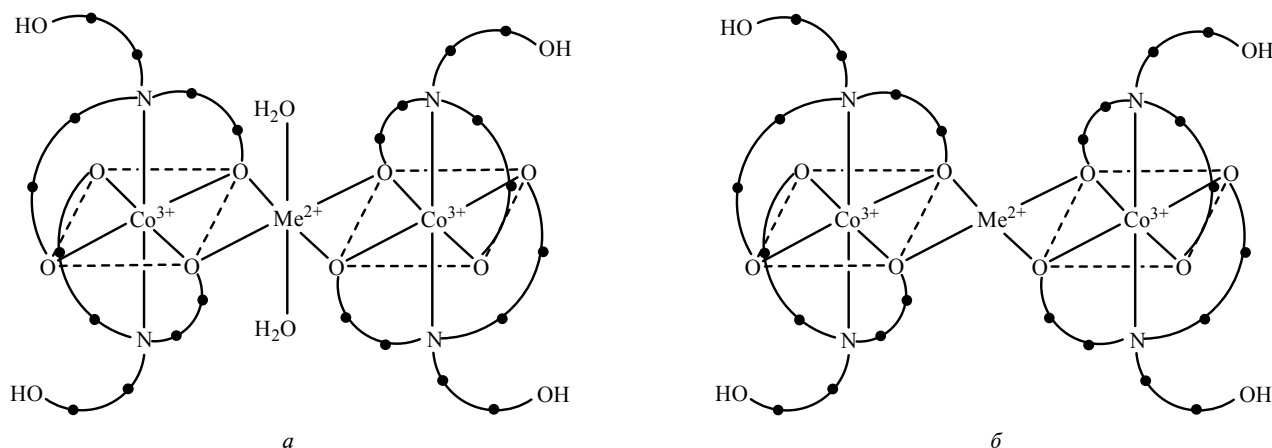


Рис. 2. Схема координації атомів у триядерних комплексах $\text{Me}[\text{CoHtetm}_2]_2$ з транс-*N,N*-донорними атомами з координаційним оточенням MeO_6 (де $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) (а) та MeO_4 (де $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) (б)

Таблиця 2. Частоти смуг поглинання у ІЧ-спектрах вихідної внутрішньокмлексної сполуки $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та отриманих гетерометальних сполук $\text{Me}[\text{CoHtetm}_2]_2$

[CoHtetmH ₂ tetm]	Me[CoHtetm ₂] ₂			
	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
3357	3260	3379	3346	3360
	3173			3186
2952	2947	2933		2946
2833	2853	2853	2853	2833
	2693	2693		
1664	1693	1693	1680	
	1667	1680	1640	
	1627	1600	1613	1620
1493	1493	1520	1586	
		1467		1560
1452	1440		1453	1480
1397	1400	1399		
1370	1360		1373	
1297	1293			1373
1167	1160	1086	1146	
1055		1053	1053	1146
	1093			1053
	1040			
1021				
927	933	933	920	
	920	906		
900	899		893	
837	840	840	826	893
760	760	760	740	840
700	733		693	746
		653		693
615	613	613	613	
590	547	547		600
555	533		533	573
521	520	520	520	
500	507	505	507	520

CH₂–OH, для комплексів спостерігається широка смуга, ймовірно, внаслідок появи в кристалі додаткових водневих зв'язків між молекулами води, які перебувають у координаційному оточенні Me²⁺ та фрагментами $[\text{Co}(\text{Htetm})_2]^-$ [17, 18].

Коливання при частоті 2952–2833 см⁻¹, ймовірно, треба віднести до валентних коливань метиленових груп –CH₂– координованого триетаноламіну. В інтервалі частот поглинання 1600–1200 см⁻¹ проявляються смуги віяльних позаплощинних коливань –CH₂–, які знаходяться біля депротонованого атома кисню та деформаційних коливань кристалізаційної води, яка бере участь в утворенні додаткового водневого зв'язку [19].

У частотному інтервалі 1200–1000 см⁻¹, де спостерігаються валентні коливання C–N, C–O, C–S, можна виділити декілька складових частин (табл. 2). На наш погляд, найбільш інформативною має бути область 700–500 см⁻¹. Характер поглинання може бути обумовлений координацією ліганду кобальтом через атоми нітрогену аміногрупи й атоми кисню OH-груп та депротонованих OH-груп. За літературними даними, група OH у ролі містка в гідроксокомплексах дає в області деформаційних коливань смуги поглинання нижче 1100 см⁻¹ [20]. А алкоксиди металів дають частоти валентних коливань C–O приблизно 1000 см⁻¹ і валентні Me–O в області 600–300 см⁻¹.

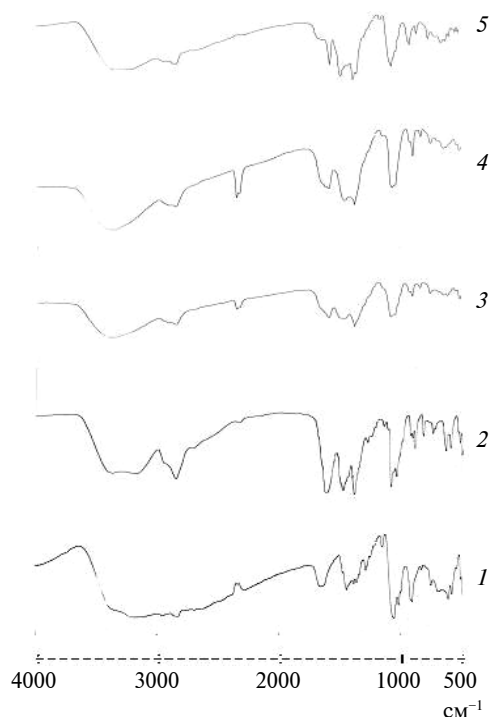


Рис. 3. ІЧ-спектри внутрішньокмлексної сполуки $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) та гетерометальних комплексів: $\{\text{Co}[\text{CoHtetm}_2]_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2), $\{\text{Ni}[\text{CoHtetm}_2]_2\} \times 7\text{H}_2\text{O}$ (3), $\{\text{Cu}[\text{CoHtetm}_2]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) та $\{\text{Zn}[\text{CoHtetm}_2]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5)

Смуги $590\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ швидше за все відповідають валентним коливанням $\text{Co}\text{--}\text{O}$, а смуги $520\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ треба вважати результатом валентних коливань $\text{Co}\text{--}\text{N}$.

На нашу думку, в ІЧ-спектрах отриманих комплексів мають бути відмінності від ІЧ-спектра вихідної внутрішньокмлексної сполуки, які пов'язані з утворенням місткового зв'язку $\text{Co}\text{--}\text{O}\dots\text{Me}$. Тобто необхідно виявити відхилення частот порівняно з вихідним комплексом в області валентних коливань $\text{C}\text{--}\text{O}$, $\text{Me}\text{--}\text{O}$. Дійсно, в ІЧ-спектрах кожної сполуки фіксується смуга $615\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ і є невеликі відхилення від спектра вихідного ВКС.

У високочастотній області спектра значних відмінностей майже не спостерігається і

спектри дуже подібні. В області $1400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ у спектрах багатоядерних сполук можна виділити декілька складників.

Найбільш помітні зміни у спектрах для гетероядерних комплексів. Широки смуги поглинання в області $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ можна розцінити як вплив на стан зв'язку $\text{C}\text{--}\text{O}$ утворення кисневого містка $\text{Co}\text{--}\text{O}\dots\text{Me}$.

Зрозуміло, що головним чинником, який визначає частоту поглинання, є ефект координації і вплив природи металу.

Висновки

Вперше на основі внутрішньокмлексної сполуки Co (III) з триетаноламіном $[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}]$ отримано ряд гетерометальних внутрішньокмлексних сполук з $3d$ -металами $\text{Me}[\text{CoHtetm}_2]_2$ (де $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). На основі проведеного елементного аналізу, дослідження спектрів поглинання спиртових розчинів, ІЧ-спектрів вихідного комплексу та отриманих багатоядерних сполук зроблено висновок про збереження координаційного оточення кобальту CoO_4N_2 при трансрозташуванні атомів нітрогену у складі іона $[\text{CoHtetm}_2]^-$, який виступає у ролі складного комплексного ліганду при утворенні місткового зв'язку $\text{Co}^{3+}\dots\text{O}\dots\text{Me}^{2+}$ в багатоядерних внутрішньокмлексних сполуках.

Гетерометальні ВКС можуть бути використані для одержання катіонних комплексів з різними аніонами електролітного типу $\{\text{Me}[\text{CoHtetmH}_2\text{tetm}_2]_2\}\text{X}_2$, а також для отримання аніонних похідних з катіонами активних металів $\text{Me}_1\{\text{Me}[\text{CoTetmHtetm}_2]_2\}$ (де $\text{Me}_1 = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$). Синтез та дослідження властивостей подібних сполук є важливою проблемою як з наукової, так і з практичної точки зору. Є підстави сподіватися, що такі матеріали можуть бути використані в електродах літєвих акумуляторів або як прекурсори каталізаторів процесів, пов'язаних із переносом електрона.

1. Герасенкова А.Н., Удовенко В.В. Многоядерные комплексы кобальта с моноэтаноломином // Журн. неорган. химии. – 1972. – 17, № 2. – С. 444–446.
2. Евреев В.Н., Шафранский В.Н., Голуб В.А. Гетероядерные соединения меди (II) и кобальта (II) с диэтаноломином // Журн. неорган. химии. – 1977. – 22, № 2. – С. 392–398.
3. Степаненко О.Н., Потаскалова Н.И., Потаскалов В.А. Полиядерные кадмий-кобальтовые (III) соединения с триэтаноломином // Изв. ВУЗ. Химия и хим. технология. – 1992. – 35, № 2. – С. 118–120.
4. L.G. Reiter, V.A. Potaskalov, A.A. Andriiko, V.S. Kublanovsky, Yu.K. Pirskiy, M.A. Chmilenko, V.I. Lisin, S.M. Chmilenko, “Electrochemical activity of carbons

- modified by d-metal complexes with ethanolamines", *NATO Series "New carbon-based materials for electrochemical energy storage systems"*, Printed in the Netherlands: Springer, 2006, pp. 333–344.
5. *Ефремов Б.Н., Тарасевич М.Р.* Электродаталитические процессы: Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 44–71.
 6. *Рейтер Л.Г., Пирский Ю.К., Потаскалов В.А. та ін.* Гетерометалічні етилендіамін-діетаноламінові комплекси та електрокаталітичні властивості продуктів їх піролізу // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2004. – № 5. – С. 120–126.
 7. *Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А.* Гетерополиядерные комплексы кобальт(III)-никель(II) с триэтаноломином как прекурсоры получения оксидных электродаталитизаторов восстановления кислорода // Доп. НАНУ (математика, природознавство, технічні науки). – 2006. – № 11. – С. 152–158.
 8. *Пирский Ю.К., Потаскалов В.А., Андрийко А.А., Рейтер Л.Г., Кублановский В.С.* Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе биметаллических диэтаноломиновых комплексов кобальта (III) и никеля (II) // Укр. хим. журн. – 2006. – 72, № 11. – С. 25–29.
 9. *Андрийко А.А., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Чмиленко Н.А., Зильфигаров А.О.* Модификация углеродных материалов отрицательного электрода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами // Электрoхим. энергетика. – 2005. – 5, № 3. – С. 169–175.
 10. *Андрийко А.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Потаскалов В.А.* О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co–Ni с диэтаноломином // Укр. хим. журн. – 2007. – 73, № 5. – С. 33–36.
 11. *Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И., Лисовская И.В., Пацкова Т.В.* Строение внутрикомплексного соединения кобальта (III) с триэтаноломином // Укр. хим. журн. – 2004. – 70, № 4. – С. 88–90.
 12. *Степаненко О.Н., Потаскалова Н.И., Померанец Г.Б.* Комплексные соединения кобальта (II) и кобальта (III) с триэтаноломином // Вестн. КПИ. Хим. машиностроение и технология. – 1990. – № 27. – С. 33–36.
 13. *Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Трачевский В.В.* Внутрикомплексные соединения кобальта с триэтаноломином // Укр. хим. журн. – 2001. – 67, № 6. – С. 70–74.
 14. *Удовенко В.В., Степаненко О.Н., Ерошок Б.Г.* Получение и свойства триэтаноломинового внутрикомплексного соединения кобальта (III) // Журн. неорг. хим. – 1974. – 19, № 9. – С. 2455–2460.
 15. *Пятницкий И.В.* Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. – 210 с.
 16. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
 17. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 294 с.
 18. *Накамато К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 412 с.
 19. *Бранд Дж., Эглинтон И.* Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1965. – 186 с.
 20. *A.W. Chester, "Polynuclear Complexes of Cobalt(III) Ammines"*, in *Advances in Chemistry*, vol. 62, ch. 6, 1967, pp. 78–85.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
28 травня 2012 року