НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/INORGANIC CHEMISTRY

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LA(III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Научная статья

Шубина А.А.[1, *], Орлова Т.Н.[2]
[1] ORCID : 0009-0004-9658-3729;
[1, 2] Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (annashubina100[at]gmail.com)

Аннотация

В работе осуществлено получение и исследование физико-химических характеристик азотсодержащих комплексных соединений лантана с никотиновой кислотой, никотиновой кислотой и гексаизотиоцианохроматом (III) калия, уротропином и метаванадиевой кислотой, и спирокарбоном (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан 2,8-дионом). Проведён большой синтетический эксперимент, направленный на смещение равновесия реакций комплексообразования в сторону продуктов, подбор правильной последовательности добавления реагентов и условий химических превращений, а также выделение чистых комплексных соединений из реакционной массы от примесей. Для комплексов состава $[La(C_6H_5COO)_3]$ и $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$ (где Hexa – уротропин) были применены усовершенствованные методики получения.

Ключевые слова: комплексные соединения, лантаниды, уротропин, никотиновая кислота, спирокарбон, электронная спектроскопия, ИК спектроскопия.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS OF LA(III) WITH ORGANIC LIGANDS

Research article

Shubina A.A.[1, *], Orlova T.N.[2]
[1] ORCID : 0009-0004-9658-3729;
[1, 2] Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russian Federation

* Corresponding author (annashubina100[at]gmail.com)

Abstract

In this work the preparation and study of physicochemical characteristics of nitrogen-containing complex compounds of lanthanum with nicotinic acid, nicotinic acid and potassium hexaisothiocyanocromate (III), urotropine and metavanadium acid, and spirocarbon (4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5,5]undecane 2,8-dione) were carried out. A large synthetic experiment was carried out to shift the equilibrium of complexation reactions towards the products, to select the correct sequence of reagent addition and conditions of chemical transformations, and to isolate pure complex compounds from the reaction mass from impurities. For complexes of the composition $[La(C_6H_5COO)_3]$ and $La(VO_3)_3$-$8HVO_3$-2Hexa-$4H_2O$ (where Hexa is urotropine) improved methods of preparation were applied.

Keywords: complex compounds, lanthanides, urotropine, nicotinic acid, spirocarbon, electron spectroscopy, iR spectroscopy.

Введение

Лантан не входит в число эссенциальных химических элементов [1], обнаружен в небольших количествах в организме человека, но способен существенно влиять на биологические процессы [2]. В медицине соединения лантаноидов применяются при диагностике и лечении заболеваний (в том числе и онкологических) [3], достижения в области нанотехнологий дают возможность доставки лекарств [4]. Никотиновая кислота, будучи составной частью комплексных соединений, облегчает усвоение ионов d-металлов (хрома, цинка и др.) [5], а также участвует в синтезе и расщеплении жирных кислот и углеводов [6]. Уротропин также является дешёвым и перспективным лигандом [7]. Атомы азота, присутствующие в данном лиганде, могут функционировать как дополнительные центры адсорбции или каталитически активные центры [8].

Целью работы является синтез и исследование физико-химических, характеристик азотсодержащих комплексных соединений лантана с никотиновой кислотой, никотиновой кислотой и гексаизотиоцианохроматом (III) калия, уротропином и метаванадиевой кислотой, и спирокарбоном (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан2,8-дионом).

ИК-спектры были получены на спектрометре “Spectrum 65”. Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра “ПЭ-5400УФ” производителя Экросхим.

Экспериментальная часть

Комплекс лантана с никотиновой кислотой состава $[La(C_4H_5NCOOH)_3]$ был получен двумя способами. Первый включает в себя прямое взаимодействие между раствором с ионами La^{3+} и трёхкратным избытком лиганда при pH=4, после чего прозрачный раствор медленно упаривают. Наблюдалось выпадение белого, трудно растворимого в воде осадка. Комплекс хорошо растворим в этаноле и изопропаноле. Второй способ можно представить схемой,

представленной ниже. Важно упомянуть, что реакция 2 проводится в слабокислой среде во избежание выпадения $La(OH)_3$.

1) $C_5H_4NCOOH + NaOH \rightarrow C_5H_4NCOONa + H_2O$;

2) $3C_5H_4NCOONa + La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow [La(C_4H_5NCOO)_3]\downarrow + 3NaNO_3 + 6H_2O$.

Структура полученного комплекса изображена на рис. 1.

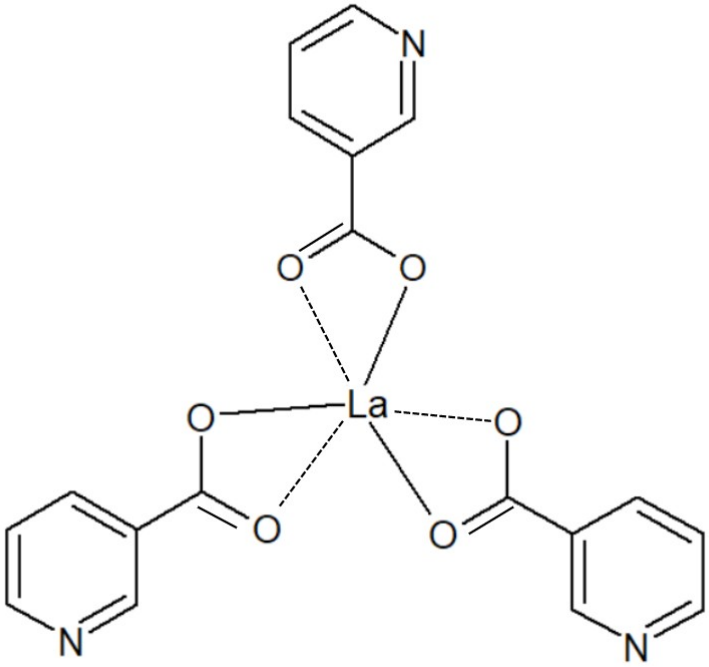

Рисунок 1 - Структура комплекса $[La(C_6H_5COO)_3]$

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.1

Гекса(изотиоцианато)хромат(III) лантана был получен смешиванием $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot H_2O$ (10 ммоль вещества в водном растворе) и никотиновой кислоты (30 ммоль) с последующим добавлением 4,33 г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при pH=4-6. При охлаждении в течение 30 минут наблюдалось выпадение бледно-сиреневого осадка. Неорганическое координационное соединение образовалось при смешении солей согласно реакции: $6KSCN + CrCl_3 \rightarrow K_3[Cr(NCS)_6] + 3KCl$.

Постепенно цвет раствора менялся с ярко-зелёного до тёмно-фиолетового, почти переходящего в чёрный. Структура комплекса отображена на рис. 2.

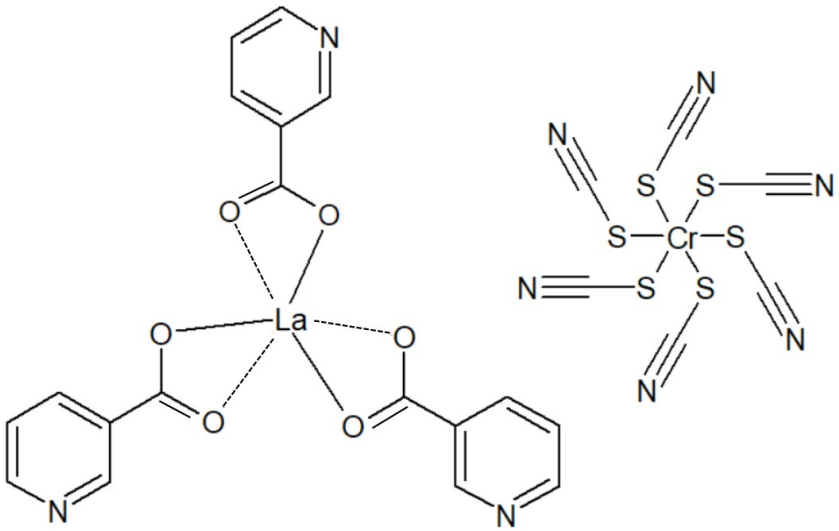

Рисунок 2 - Структура комплекса $[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.2

Двойные комплексные соли подобного состава широко применяются на практике в качестве прекурсоров для нанокомпозитов и функциональных материалов [9].

Координационное соединение со спирокарбоном, обладающее структурой $\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$, где Sk – спирокарбон [10], было получено реакцией между навеской 4,33 г $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, растворённой в ацетоне, и последующим добавлением к ней 2,41 г белого порошка лиганда. Вязкий раствор был отфильтрован, фильтрат хранился в холодильнике в плотно закупоренном сосуде. Примерно через месяц сформировались легко растворимые в воде прозрачные кристаллы. Строение комплекса изображено на рисунке 3.

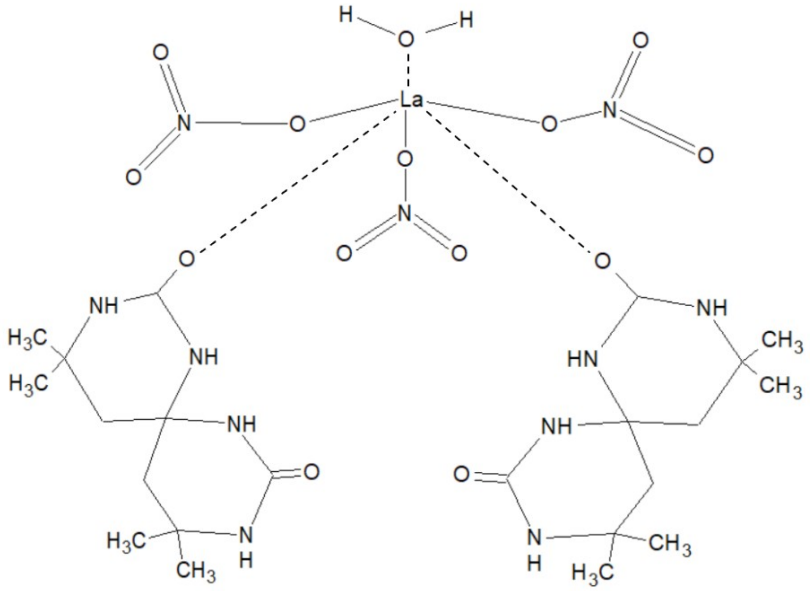

Рисунок 3 - Структура комплекса $\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.3

Соединение лантана с метаванадиевой кислотой $La(VO_3)_3{\cdot}8HVO_3{\cdot}2Hexa{\cdot}4H_2O$, (где Hexa – уротропин) – также получается двумя способами. Первый предусматривает доведение раствора соли La (III) до pH=4,5 при использовании ацетатного буферного раствора, после чего в реакционную смесь добавляется NH_4VO_3 и концентрированный раствор уротропина. Второй способ включает в себя следующие превращения:

1) $2NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$ – при нагревании;
2) $V_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HVO_3$ – при нагревании;
3) $11HVO_3 + La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O + 2Hexa \rightarrow La(VO_3)_3{\cdot}8HVO_3{\cdot}2Hexa{\cdot}4H_2O$.

Бурый с фиолетовым оттенком порошок растворяется при нагревании в воде (реакция 2), после чего раствор почти мгновенно приобретает лимонно-жёлтую окраску. Остаток непрореагировавшего оксида отфильтровывался под вакуумом; для дальнейших манипуляций необходим прозрачный раствор. Реакция 3 должна проходить при pH в интервале от 3 до 5; использование буферного раствора при проведении эксперимента не требовалось. Данные о структуре полученного соединения представлены на рисунке 4.

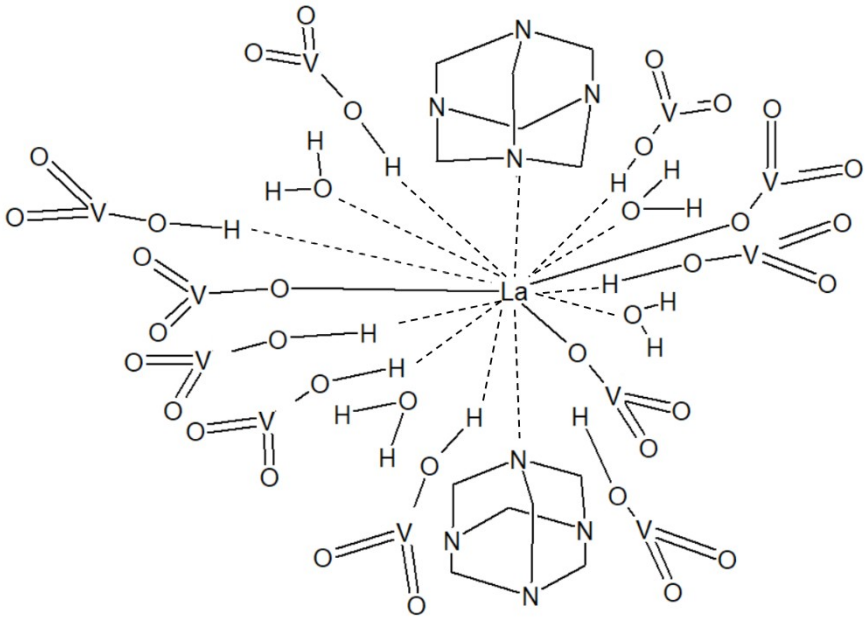

Рисунок 4 - Структура комплекса $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.4

Обсуждение

Анализ ИК-спектров исследуемых соединений показал сдвиг колебательных частот в область более коротких волн. У никотината лантана пик C=O сместился с 1714,62 см$^{-1}$ у лиганда (см. рис. 5) до 1546,81 см$^{-1}$ (см. ИК спектр на рис. 6), что подтверждает образование соли.

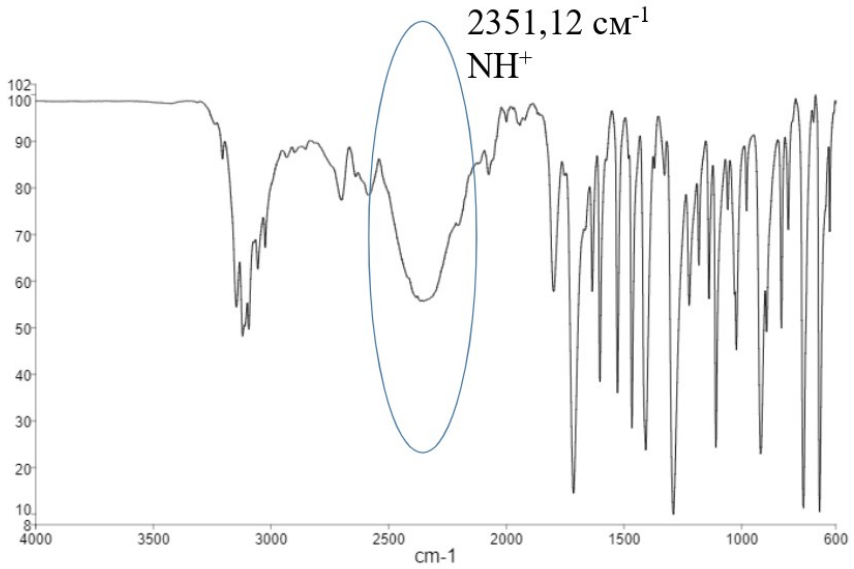

Рисунок 5 - ИК-спектр никотиновой кислоты
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.5

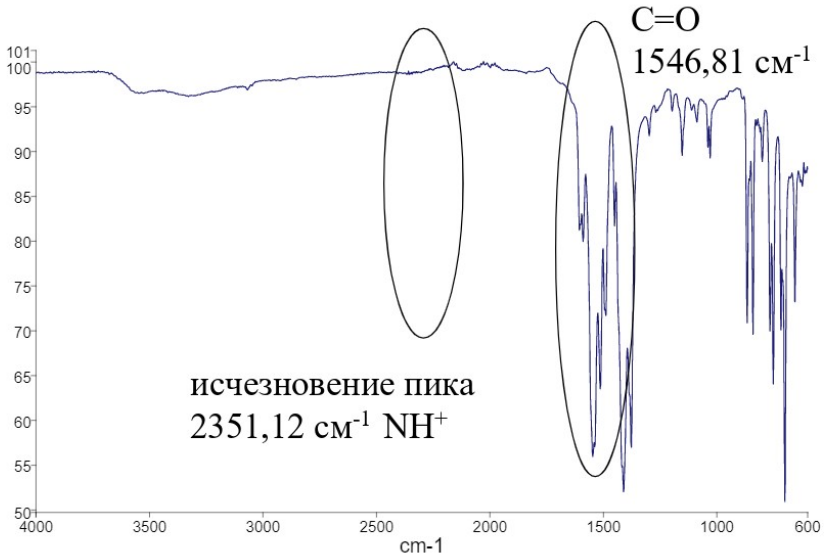

Рисунок 6 - ИК-спектр комплекса $[La(C_6H_5COO)_3]$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.6

У $[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$ волновое число группировки NCS с 2057,43 см$^{-1}$ (см. ИК спектр лиганда на рис. 7) меняется до значения 2053,57 см$^{-1}$ (см. рис. 8); это доказывает у изотиоцианат-аниона участие в формировании второй внутренней сферы комплекса.

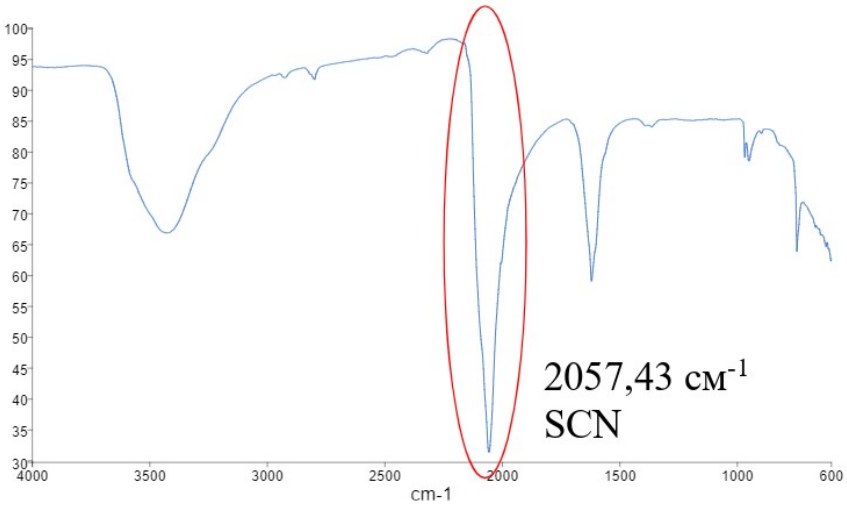

Рисунок 7 - ИК-спектр гексаизотиоцианохромата (III) калия
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.7

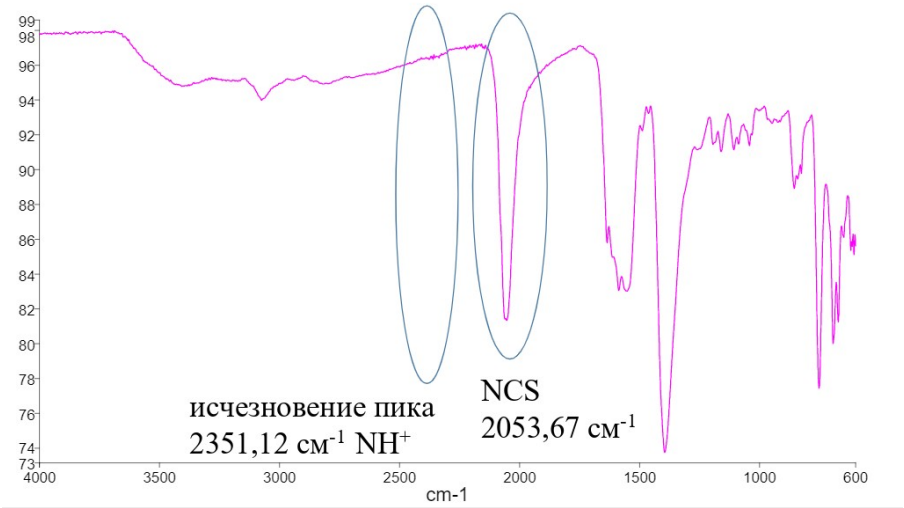

Рисунок 8 - ИК-спектр комплекса $[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.8

У никотинатов отсутствует пик от протонированной формы никотиновой кислоты в 2351,12 см$^{-1}$, что говорит о построении получившихся координационных соединений через азот. Через кислород связывается катион лантана в комплексе со спирокарбоном – волновое число C=O изменяется с 1650,67 см$^{-1}$ (см. ИК спектр лиганда на рис. 9) до 1636,99 см$^{-1}$ (см. ИК спектр образовавшегося соединения на рис. 10).

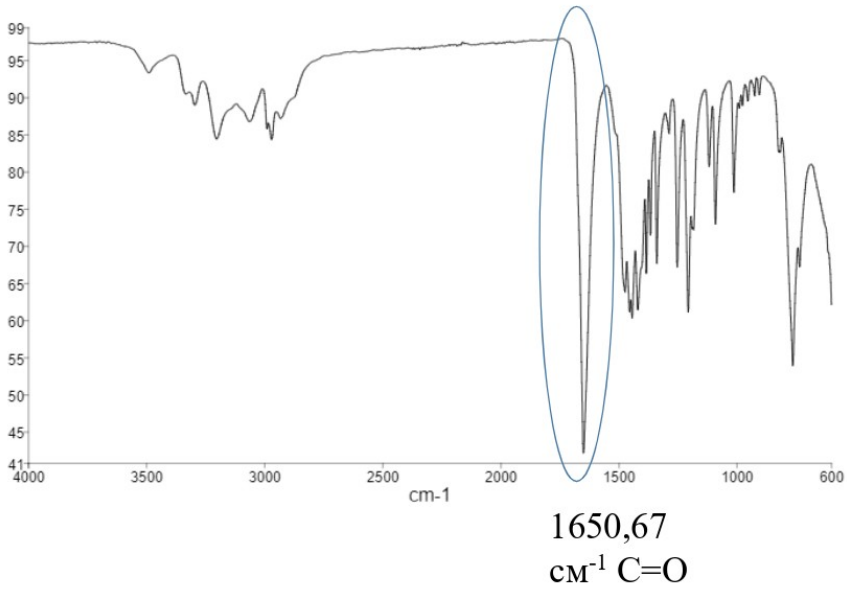

Рисунок 9 - ИК-спектр спирокарбона
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.9

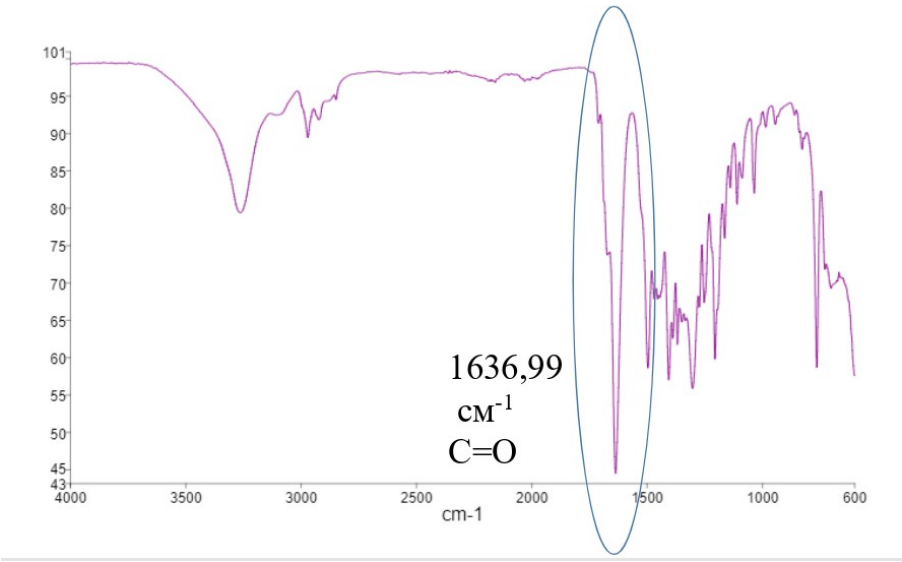

Рисунок 10 - ИК-спектр комплекса {[$LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2$](NO_3)}
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.10

У комплекса $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$ меняются волновые числа: соответствующие C-N от уротропина с 1238,43 см$^{-1}$ (см. рис. 11) до 1234,49 см$^{-1}$ (см. рис. 13), а также от метаванадиевой кислоты с 1398,52 см$^{-1}$ до 1379,87 см$^{-1}$(см. рис. 12 и рис.13 соответственно).

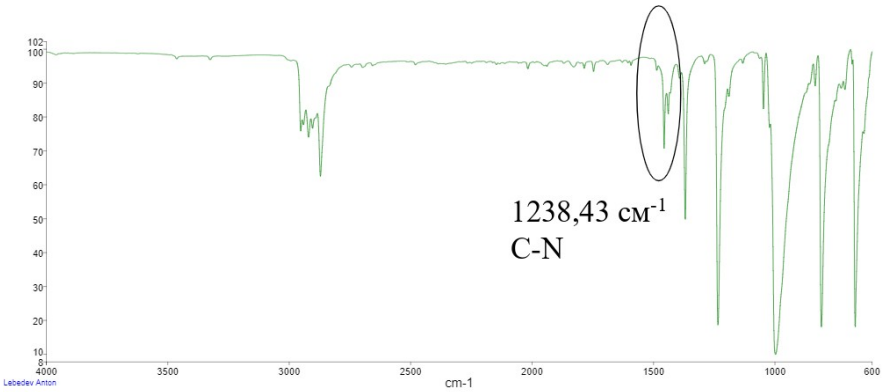

Рисунок 11 - ИК-спектр уротропина
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.11

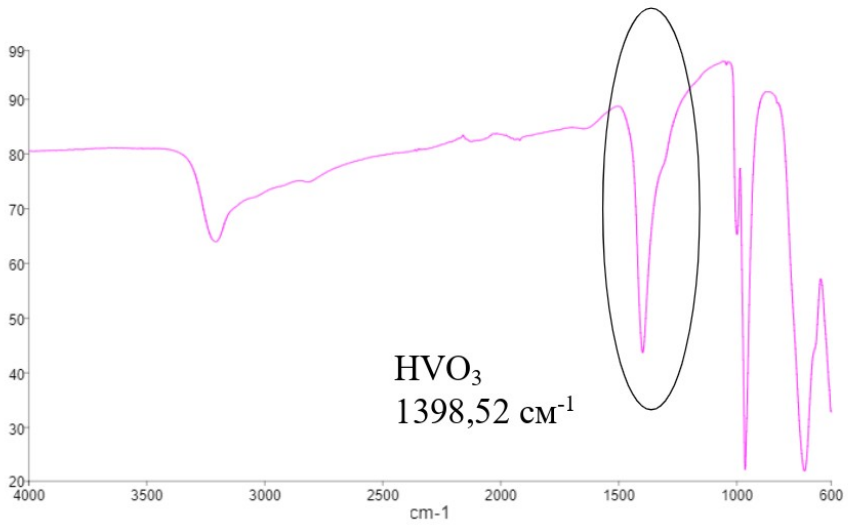

Рисунок 12 - ИК-спектр HVO_3
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.12

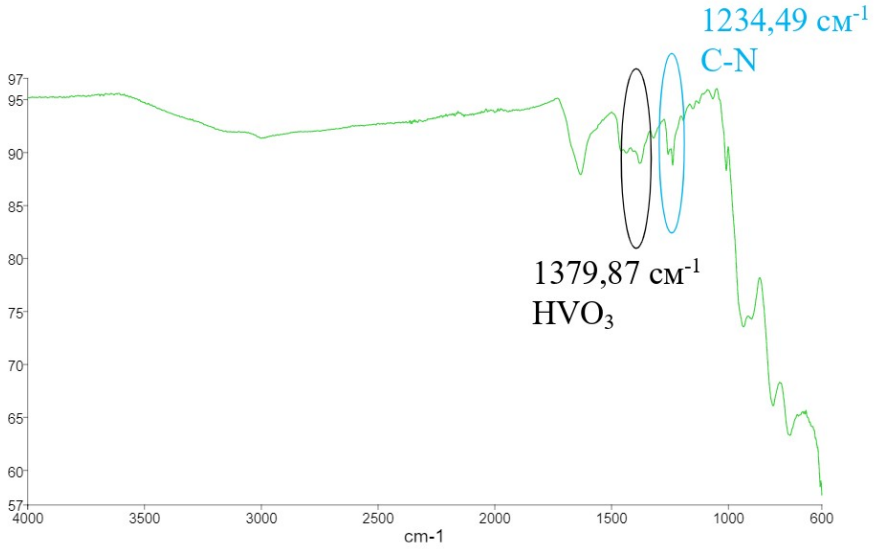

Рисунок 13 - ИК-спектр комплекса $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Гекса \cdot 4H_2O$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.13

Электронная структура полученных комплексных соединений лантана менялась относительно их лигандов. Например, при сравнении электронных спектров поглощения $K_3[Cr(SCN)_6]$, λ_{max} которого составляет 211 нм, а также никотиновой кислоты с пиком максимума в 243 нм, наблюдалось смещение максимума поглощения до величины 315 нм (см. рис. 14). Это может свидетельствовать о высокой степени комплексообразования перечисленных соединений с ионом La^{3+}.

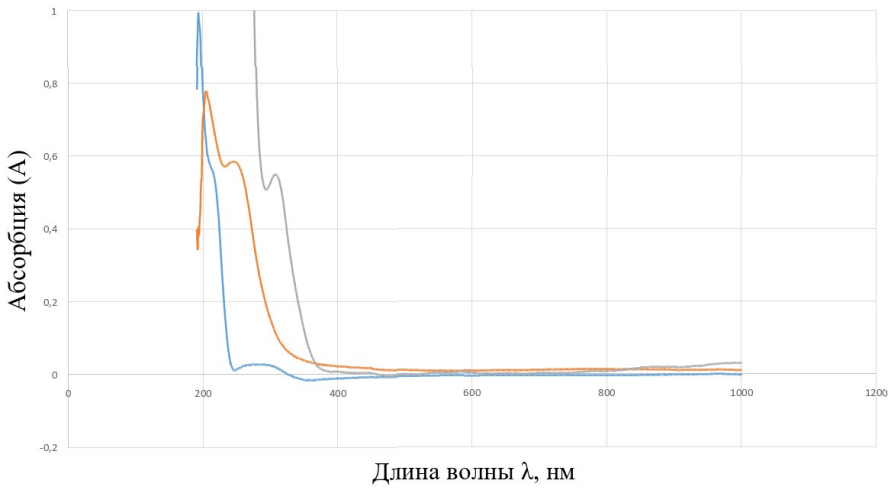

Рисунок 14 - Рисунок 14 - УФ спектр $[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$ (серая линия), никотиновой кислоты (оранжевая линия), гексаизотиоцианохромата (III) калия (синяя линия)
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.14

Образование комплексов лантана с органическими лигандами для электронных спектров каждого из образцов можно подтвердить наличием следующих батохромных сдвигов (см. табл.1):

Таблица 1 - Значения λ_{max} в электронных спектрах лигандов и комплексных соединений

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.15

№	λ_{max} лиганда, нм	λ_{max} комплекса, нм
$[La(C_6H_5COO)_3]$	243 (никотиновая кислота)	261
$[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2]$ $[Cr(NCS)_6]$	243 - никотиновая кислота; 211 - $K_3[Cr(SCN)_6]$.	315
$\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$	209 – спирокарбон	241
$La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$	189 – уротропин	255

Определение констант нестойкости

Константы нестойкости полученных соединений определяли спектрофотометрическим методом. Для этого была приготовлена серия из 7 стандартных растворов комплексов. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентраций соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемого раствора. По мере роста концентрации наблюдался рост абсорбции, прекращение которого наступало по мере насыщаемости раствора (см. табл. 2). Концентрация, при которой значение абсорбции впоследствии стало неизменным или изменялось незначительно, принималось за растворимость s комплексного соединения. Исходя из данных о растворимости, рассчитывались константы нестойкости комплексных соединений, отрицательный десятичный логарифм которых приведён в таблице 3.

Были построены графики зависимости абсорбции от концентрации для каждого из комплексов (см. рис. 15, 16, 17, 18).

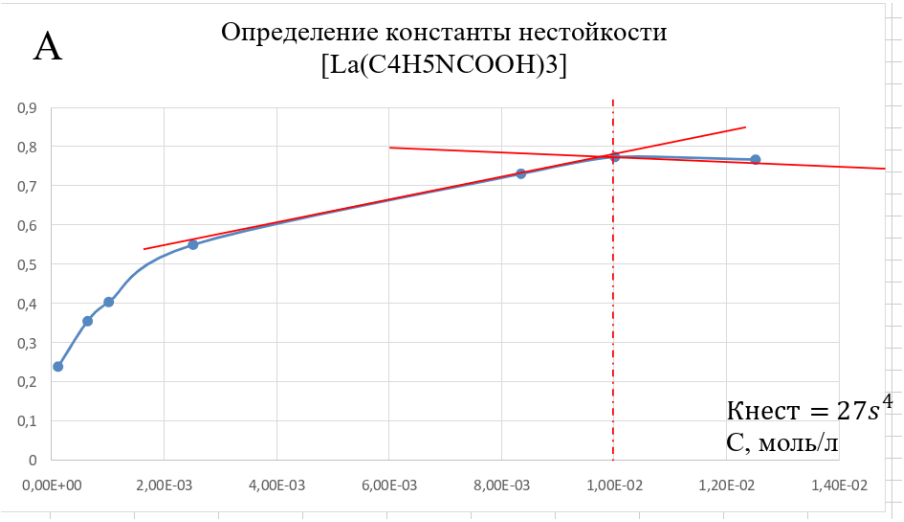

Рисунок 15 - график насыщаемости комплекса $[La(C_4H_5NCOOH)_3]$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.16

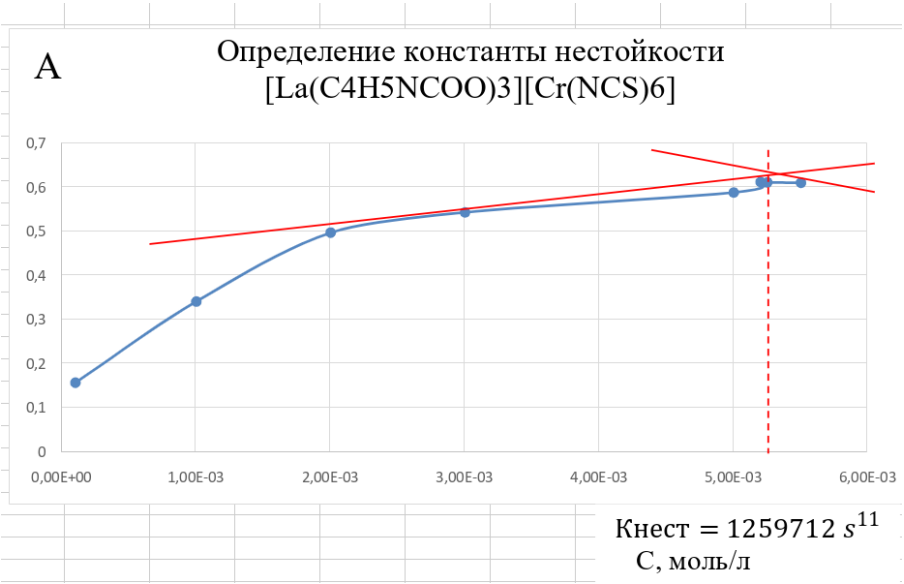

Рисунок 16 - график насыщаемости комплекса $[La(C_4H_5NCOOH)_3][Cr(NCS)_6]$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.17

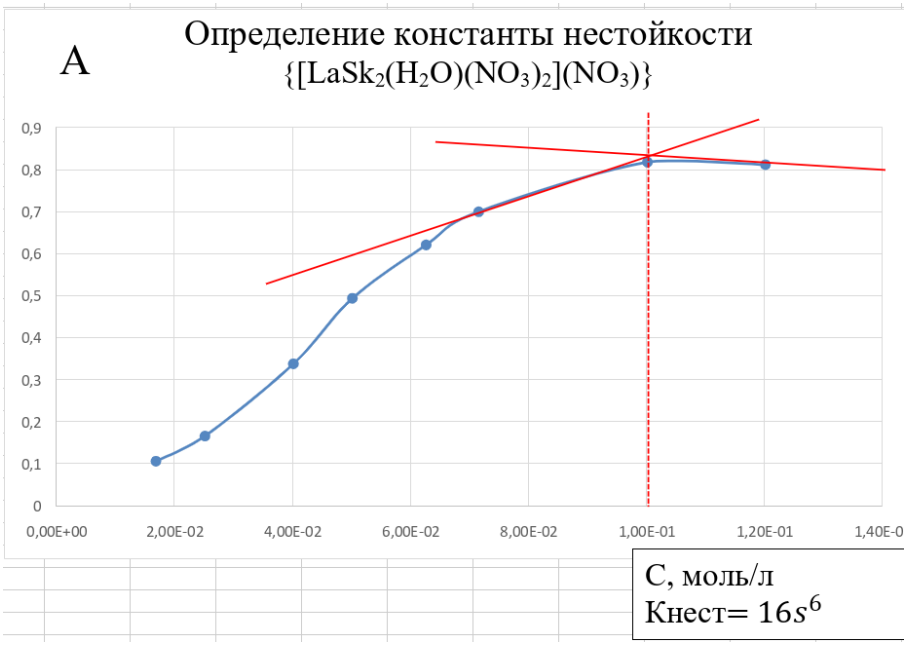

Рисунок 17 - График насыщаемости комплекса $\{LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2]\{(NO_3)\}$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.18

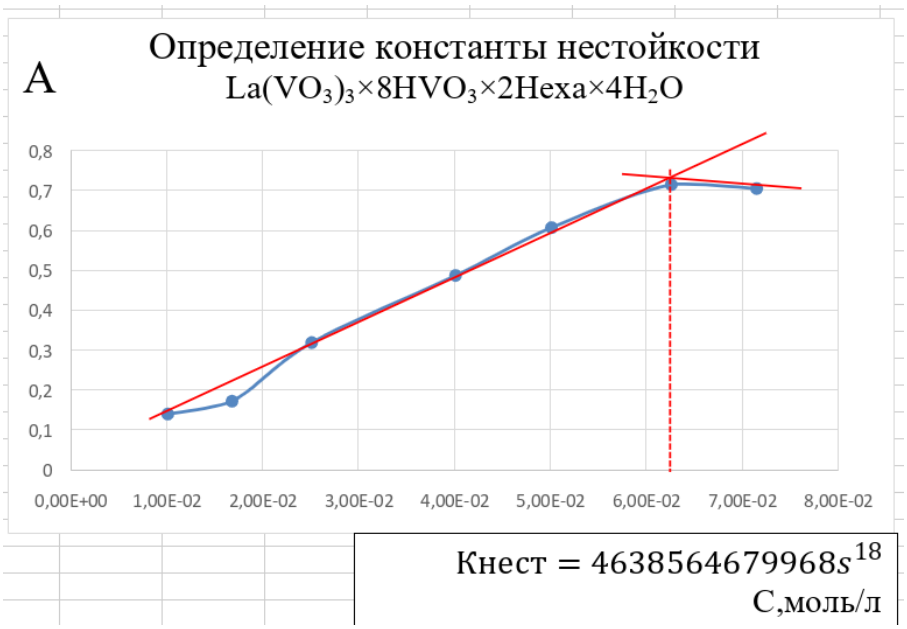

Рисунок 18 - График насыщаемости комплекса $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.19

В качестве примера можно привести график насыщаемости с таблицы 3, построенный для определения константы нестойкости никотината лантана (см. рис. 15).

Таблица 2 - Значения абсорбции, соответствующие концентрации растворов никотината лантана

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.20

С, моль/л	А
$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,241
$6{,}25 \cdot 10^{-4}$	0,357
$1{,}00 \cdot 10^{-3}$	0,406
$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,552
$8{,}33 \cdot 10^{-3}$	0,733

С, моль/л	А
$1{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,776
$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,769

Заключение

Были подобраны оптимальные условия и выполнены синтезы азотсодержащих комплексных соединений лантана со следующими лигандами: никотиновой кислотой, никотиновой кислотой и гексаизотиоцианатохромат (III)-анионом, уротропином и спирокарбоном. Для комплексов состава $[La(C_6H_5COO)_3]$ и $La(VO_3)_3 \cdot 8HVO_3 \cdot 2Hexa \cdot 4H_2O$ (где Неха – уротропин) были применены усовершенствованные методики получения Аналитические сигналы, подтверждающие изменения в структуре – максимумы поглощения при следующих длинах волн: λ_{max1}=261 нм, λ_{max2}=315 нм, λ_{max3}=241 нм, λ_{max4}=255 нм. Спектрофотометрическим методом были определены константы нестойкости, отрицательные десятичные логарифмы значений которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения десятичных логарифмов констант нестойкости комплексов

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.5.21

Комплекс	lg **β**
$\{[LaSk_2(H_2O)(NO_3)_2](NO_3)\}$	4,79
$[La(C_6H_5COO)_3]$	6,57
$La(VO_3)_3 \times 8HVO_3 \times 2Hexa \times 4H_2O$	10,00
$[La(C_4H_5NCOOH)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6]$	19,02

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Aaseth J. Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition) / J. Aaseth, B. Berlinger // Academic Press. — 2022. — P. 419–425.
2. Блатун Л. А. Эплан (мазь, раствор) – новый препарат для местного лечения инфекции кожи и мягких тканей в многопрофильном стационаре / Л. А. Блатун, В. А. Митиш и др. // Раны и раневые инфекции. Журнал имени профессора Б. М. Костючёнка. — 2014. — С. 13–21.
3. Patyal M. Innovative Lanthanide Complexes: Shaping the Future of Cancer/ Tumor Chemotherapy / M. Patyal, K. Kaur, N. Bala et al. // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. — 2023. — Vol. 80. — P. 232–241.
4. Bao G. Lanthanide Complexes for Drug Delivery and Therapeutics / G. Bao // Journal of Luminescence. — 2020. — Vol. 228. — P. 717–722.
5. Bosco M. C. Biofunctionality of Sourdough Metabolites in Healthy and Inflamed Gastrointestinal Tract / M. C. Bosco, A. Rapisarda, S. Massazza et al. // Immunol. — 2000. — Vol. 164(6). — P. 3283–3291.
6. Swiderski G. Lanthanide Complexes with Pyridinecarboxylic Acids – Spectroscopic and Thermal Studies / G. Swiderski, M. Kalinowska, A. Wilczewska et al. // Polyhedron. — 2018. — Vol. 150. — P. 97–109.
7. Krebs C. Crystal Structure of Diethanolbis(thio-cyanato)bis(urotropine)cobalt(II) and Tetraethanolbis(thiocyanato)cobalt(II)–urotropine (1/2) / C. Krebs, I. Jess, M. Ceglarska et al. // Crystallographic Communications. — 2022. — Vol. 78. — P. 66–70.
8. Сапченко С. А. Уротропин в качестве лиганда для эффективного синтеза металл-органических координационных полимеров / С. А. Сапченко, М. О. Барсукова, Т. В. Нохрина // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2020. — № 3. — С. 461–469.
9. Черкасова Е. В. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) и неодима(III) с никотиновой кислотой / Е. В. Черкасова, Е. В. Пересыпкина, А. В. Вировец и др. // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58. — № 9. — С. 1165.
10. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата лантана (III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом. / Е. Е. Нетреба, А. М. Федоренко // Ученые записки таврического национального университета им. В. И. Вернадского. — 2012. — Т. 25(64). — № 4. — С. 255–263.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Aaseth J. Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition) / J. Aaseth, B. Berlinger // Academic Press. — 2022. — P. 419–425.

2. Blatun L. A. Jeplan (maz', rastvor) – novyj preparat dlja mestnogo lechenija infekcii kozhi i mjagkih tkanej v mnogoprofil'nom stacionare [Eplan (Ointment, Solution) is a New Drug for the Local Treatment of Skin and Soft Tissue Infections in a Multidisciplinary Hospital] / L. A. Blatun, V. A. Mitish et al. // Rany i ranevye infekcii. Zhurnal imeni professora B. M. Kostjuchjonka [Wounds and Wound Infections. The Journal named after Professor B. M. Kostyuchenka]. — 2014. — P. 13–21. [in Russian]

3. Patyal M. Innovative Lanthanide Complexes: Shaping the Future of Cancer/ Tumor Chemotherapy / M. Patyal, K. Kaur, N. Bala et al. // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. — 2023. — Vol. 80. — P. 232–241.

4. Bao G. Lanthanide Complexes for Drug Delivery and Therapeutics / G. Bao // Journal of Luminescence. — 2020. — Vol. 228. — P. 717–722.

5. Bosco M. C. Biofunctionality of Sourdough Metabolites in Healthy and Inflamed Gastrointestinal Tract / M. C. Bosco, A. Rapisarda, S. Massazza et al. // Immunol. — 2000. — Vol. 164(6). — P. 3283–3291.

6. Swiderski G. Lanthanide Complexes with Pyridinecarboxylic Acids – Spectroscopic and Thermal Studies / G. Swiderski, M. Kalinowska, A. Wilczewska et al. // Polyhedron. — 2018. — Vol. 150. — P. 97–109.

7. Krebs C. Crystal Structure of Diethanolbis(thio-cyanato)bis(urotropine)cobalt(II) and Tetraethanolbis(thiocyanato)cobalt(II)–urotropine (1/2) / C. Krebs, I. Jess, M. Ceglarska et al. // Crystallographic Communications. — 2022. — Vol. 78. — P. 66–70.

8. Sapchenko S. A. Urotropin v kachestve liganda dlja jeffektivnogo sinteza metall-organicheskih koordinacionnyh polimerov [Urotropin as a Ligand for the Effective Synthesis of Metal-organic Coordination Polymers] / S. A. Sapchenko, M. O. Barsukova, T. V. Nohrina // Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja [Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series]. — 2020. — № 3. — P. 461–469. [in Russian]

9. Cherkasova E. V. Sintez, kristallicheskaja struktura i osobennosti stroenija geksa(izotiocianato)hromatov(III) kompleksov lantana(III) i neodima(III) s nikotinovoj kislotoj [Synthesis, Crystal Structure and Structural Features of Hexa(isothiocyanato)chromates(III) of Lanthanum(III) and Neodymium(III) Complexes with Nicotinic Acid] / E. V. Cherkasova, E. V. Peresypkina, A. V. Virovec et al. // Zhurnal neorganicheskoj himii [The Journal of Inorganic Chemistry]. — 2013. — Vol. 58. — № 9. — P. 1165. [in Russian]

10. Netreba E. E. Sintez i issledovanie molekuljarnoj i kristallicheskoj struktury koordinacionnogo soedinenija nitrata lantana (III) s 4,4,10,10-tetrametil-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undekan-2,8-dionom [Synthesis and Investigation of the Molecular and Crystal Structure of the Coordination Compound of Lanthanum(III) Nitrate with 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione] / E. E. Netreba, A. M. Fedorenko // Uchenye zapiski tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo [Scientific notes of V. I. Vernadsky Tauride National University]. — 2012. — Vol. 25(64). — № 4. — P. 255–263. [in Russian]