

СТИМУЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТА И ОКСИДА МЕДИ(II) С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Н. Н. Костюк*, Т. А. Дик

УДК 535.217+544.032+546.562

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: nnkostyuk@bsu.by

(Поступила 5 июля 2023)

Изучено влияние УФ-видимого и монохроматического излучения с $\lambda = 408$ нм на протекание реакций сульфата и оксида меди(II) с β -дикетонами, комплексонатами и дикарбоновыми кислотами. Показано, что в водной среде после воздействия УФ-излучения значительно ускоряются реакции взаимодействия сульфата и оксида меди(II) с трилоном Б, янтарной кислотой в присутствии карбамида. В водно-ацетонитрильной среде УФ-излучение ускоряет взаимодействие сульфата меди(II) и этилендиаминтетраацетата. В водной и ацетонитрильной средах монохроматическое излучение ускоряет реакцию взаимодействия оксида меди(II) с трилоном Б и этилендиаминтетраацетатом. Обнаружено восемь реакций, которые значительно ускоряются под действием электромагнитного излучения.

Ключевые слова: оксид меди, сульфат меди, β -дикетон, щавелевая кислота, янтарная кислота, этилендиаминтетраацетат, синтез хелатов меди(II), УФ-излучение.

We present influence of the UV-Vis and monochromatic ($\lambda = 408$ nm) radiations on the reactions of copper sulphate and copper(II) oxide with β -diketones, chelators and dicarboxylic acids. It has been established that the reactions of copper sulphate and copper(II) oxide with disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate and amber acid in aqueous media and in the presence of urea can be achieved faster rate by using UV-Vis radiation. Monochromatic radiation hastens the reaction of copper(II) oxide with disodium dihydrogen ethylenediaminetetraacetate and ethylenediamine tetraacetic acid in aqueous and acetonitrile media. Taken as a whole it was found that the eight reactions had speeded by UV-Vis and monochromatic ($\lambda = 408$ nm) radiations.

Keywords: copper(II) oxide, copper sulphate, β -diketone, ethanedioic acid, amber acid, ethylenediaminetetraacetate, syntheses of copper(II) chelates, ultraviolet radiation.

Введение. В настоящее время хелаты переходных металлов в больших количествах востребованы в технике, науке и сфере высоких технологий. Среди них выделяют хелаты меди. В частности, β -дикетонаты меди(II) используются в качестве прекурсоров при реализации процессов осаждения меди из газовой фазы (CVD-процессов) на предприятиях, изготавливающих фасонные металлические изделия, в микроэлектронной промышленности для исправления дефектов электронных плат и микросхем, для покрытия рабочих поверхностей реакторов медной пленкой, при получении паяемых пиролитических покрытий на различных видах подложек [1—6]. В медицине и ветеринарной отрасли для лечения и профилактики в первую очередь микроэлементов животных широко применяются комплексонаты меди [7—10]. Развитие высоких технологий в последние десятилетия создает постоянный спрос на хелаты переходных металлов. Одновременно с увеличением количества потребляемых хелатов переходных металлов повышаются требования к степени их чистоты [11]. По сути, вопрос стоит о развитии малотоннажного производства ультрачистых хелатов.

Как известно, получение ультрачистых соединений переходных металлов возможно рядом методов: зонной плавкой, многократной перекристаллизацией из растворов, методами газофазного разде-

STIMULATION BY ELECTROMAGNETIC RADIATION INTERACTIONS OF COPPER(II)
SULPHATE AND OXIDE WITH CHELATE LIGANDS

N. N. Kostyuk*, T. A. Dick (Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: nnkostyuk@bsu.by)

ления и концентрирования [12, 13]. Все перечисленные методы трудоемки, энергоемки, требуют высококлассного и дорогостоящего аппаратурного оформления и, как правило, плохо сочетаются с принципами “зеленой” химии.

В качестве альтернативного подхода при получении ультрачистых хелатов меди можно рассмотреть методы, которые по своей природе в состоянии обеспечить высокую чистоту целевого продукта без использования дорогостоящей аппаратуры, избыточного потребления энергии, с достаточным уровнем экологичности и высоким выходом целевого продукта. В настоящее время известно порядка 18 методов синтеза хелатов переходных металлов [14—22]. Перечисленным критериям по их химизму соответствуют 4—5 методов, основанных на кислотно-основных реакциях, электролизе и фотохимическом стимулировании процессов синтеза. С точки зрения перспектив масштабирования и универсальности можно рассматривать два метода — электрохимический и фотохимический. Электрохимический метод синтеза β -дикетонатов меди достаточно хорошо исследован [23, 24].

Цель настоящей работы — изучение синхронного фотостимулирования окислительно-восстановительных реакций в растворах для нахождения условий их протекания и возможности потенциального использования при фотохимическом активировании органических лигандов — кислот OH-, CH- и NH-типов; определение возможности стимулирования фотохимической активности оксида и сульфата меди(II), нахождение условий отрыва протона и перехода органического соединения в ацидоформу под действием электромагнитного излучения; сравнение фотохимического и электрохимического методов получения хелатов меди(II).

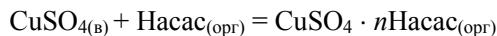
Эксперимент. Использованы следующие хелатирующие агенты: ацетилацетон (2,4-пентандион, ч.д.а. или фирмы Merck, Насас), бензоилацетон (1-фенил-1,3-бутандион, трилон Б, Merck или Aldrich, Насас) и этилендиаминтетраацетат (этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота $\geq 98\%$, H4edta), щавелевая ($C_2H_2O_4$) и янтарная ($C_6H_6O_4$) кислоты ч.д.а.; органические растворители: ацетонитрил квалификации “для хроматографии”, ацетон и гексан марки ч.д.а.; неорганические соединения: сульфат меди(II) квалификации х.ч. и CuO марки ч.д.а. Растворители дополнительно очищали по стандартным методикам. Вода подвергалась двойной перегонке. Реакции проводились при комнатной температуре без перемешивания. Использована стандартная стеклянная (пирекс) или кварцевая лабораторная посуда.

ИК-спектры зарегистрированы на двухлучевом спектрофотометре Specord IR-75 в диапазоне 4000—400 cm^{-1} . Исходные образцы готовили методами таблетирования с KBr или супензирования в вазелиновом масле. Масс-спектры зарегистрированы на масс-спектрометре MX-1320 до 2000 а.е.м. при энергии ионизации 50 В, токе эмиссии 60 мА и ускоряющем напряжении 30 кВ. Вещество вводилось в масс-спектрометр при 200 °C.

В качестве источника монохроматического излучения использованы параметрический генератор света Lotis TII LS-2215 Y и лазер LS-2145 Y с частотой 10 Гц, мощностью 5 мДж для $\lambda = 408$ и 795 нм, 10 мДж для $\lambda = 576$ нм и 1.5 мДж для $\lambda = 1900$ нм, длительностью импульса 15 нс. УФ-излучение получали от кварцевой лампы мощностью 870 Вт. Диапазон излучения кварцевой лампы 180—315 нм. Время экспозиции 5—6 мин. Спектры в видимой области зарегистрированы на спектрофотометре Specord M-40.

Для этилендиаминтетраацетатов меди(II) контроль примесей металлов осуществляли следующим образом: навеску вещества озоляли на воздухе, медленно повышая температуру до 400 °C, растворяли в соляной кислоте и нейтрализовали раствор 10 %-ным водным раствором аммиака до pH 6—7. Затем к раствору добавляли двукратный избыток ацетилацетона из расчета на медь и эквимолярное количество 10 %-ного водного раствора аммиака по отношению к ацетилацетону. Раствор упаривали на роторном испарителе. Осадок сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при 100 °C. Полученный ацетилацетонат меди(II) исследован методами масс-спектрометрии. Построенные калибровочные зависимости оптической плотности от концентрации меди использованы для оперативной оценки содержания меди(II) в рабочих растворах.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены данные по взаимодействию сульфата и оксида меди(II) с ацетилацетоном, карбамидом, янтарной и щавелевой кислотами, этилендиаминтетраацетатом и трилоном Б. Ацетилацетон плохо растворяется в воде, и реакционная смесь состоит из двух жидких фаз (опыт 1). При этом наблюдается интенсивная экстракция сульфата меди в состав ацетилацетонатной фазы с образованием кислого сульфатацетилацетоната меди(II):



Т а б л и ц а 1. Данные по взаимодействию соединений меди(II) с кислотами в водной среде под действием УФ-излучения

№ опыта	Исходное соединение металла	Кислота (лиганд)	Соотношение металл:кислота, моль	Признаки протекания реакции	Примечания
1	CuSO ₄	Насас	1:2	медь экстрагируется в органическую фазу	экстракционная, гетерогенная реакция
2	CuSO ₄	CO(NH ₂) ₂	1:17	образуется светло-зеленый осадок	в ХО признаки реакции отсутствуют
3	CuSO ₄	CO(NH ₂) ₂ C ₄ H ₆ O ₄ *	1:1:1	признаки реакции отсутствуют	в ХО признаки реакции отсутствуют
4	CuSO ₄	CO(NH ₂) ₂ Na ₂ H ₂ edta	1:1:1	на третьи сутки обильно выпадают синие кристаллы, образуя друзы плоской круглой формы	в ХО на пятые сутки появляется незначительное количество синих кристаллов
5	CuSO ₄	CO(NH ₂) ₂ C ₂ H ₂ O ₄ **	1:1:1	выпадает обильный голубоватый осадок	выпадает обильный голубоватый осадок
6	CuO	C ₄ H ₆ O ₄ *	2.2:1	раствор приобретает голубую окраску	в ХО раствор приобретает голубой цвет
7	CuO	CO(NH ₂) ₂ C ₄ H ₆ O ₄ *	1:1.2:1.1	раствор приобретает синий цвет, на поверхности CuO растут игольчатые кристаллы светло-зеленого цвета	в ХО раствор приобретает синий цвет
8	CuO	CO(NH ₂) ₂	1.5:1	едва заметное голубое окрашивание раствора на восьмой день	в ХО признаки реакции отсутствуют
9	CuO	CO(NH ₂) ₂ Na ₂ H ₂ edta	3:1:1	появляется синяя окраска, на третьи сутки выпадают синие кристаллы	в ХО через двое суток раствор приобретает голубой цвет
10	CuO	C ₂ H ₂ O ₄ **	1.7:1	раствор приобретает синий цвет, выпадает голубой осадок	в ХО раствор мутнеет, на четвертый день приобретает голубой цвет
11	CuO	H ₄ edta	7:1	прозрачный синий раствор, выпадает синий осадок	в ХО раствор синий меньшей интенсивности
12	CuO	Na ₂ H ₂ edta	7:1	прозрачный синий раствор	в ХО прозрачный синий раствор

П р и м е ч а н и я. ХО — холостой опыт, * янтарная кислота, ** щавелевая кислота.

Реакционная смесь на воздействие УФ-излучением не реагирует. Аналогичная картина наблюдается и для реакционной смеси с бензоилацитоном, растворенным в гексане. Сульфат меди не взаимодействует с янтарной кислотой в присутствии карбамида. Стимулирующего действия УФ-излучения на систему не обнаружено (опыт 3), как и признаков взаимодействия оксида меди и карбамида (опыт 8). Водный раствор CuSO₄ после его УФ-облучения в присутствии карбамида выделяет на пятый день мелкодисперсный осадок зеленого цвета (опыт 2).

На рис. 1 представлены спектры в УФ-видимом диапазоне реакционной среды после воздействия УФ-излучением и данные холостого опыта (опыта без воздействия электромагнитного излучения на реакционную смесь) (ХО). Как видно, большую интенсивность имеет полоса, принадлежащая ХО, в то время как после облучения ее интенсивность уменьшается, что свидетельствует о снижении содержания меди в растворе. Это коррелирует с данными визуального наблюдения: появлением зеленого осадка. Зеленый цвет осадка свидетельствует о получении гидроксосульфата меди(II), что под-

тврждается наличием в ИК-спектре выделенного соединения интенсивной полосы поглощения в области $3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ [25]. Образование гидроксосульфата меди обусловлено действием карбамида в водной среде как слабощелочного агента [26]. При этом реакция гидролиза CuSO_4 не идет до конца и часть меди остается в водном растворе. Данное предположение подтверждают результаты опыта 3. Так, при добавлении в систему янтарной кислоты и подавления щелочного воздействия карбамида на сульфат меди осадок гидроксосульфата меди не выпадает. Если в раствор смеси сульфата меди и карбамида в воде добавить трилон Б и подвергнуть воздействию УФ-излучения, то на третьи сутки из реакционной смеси обильно выпадают кристаллы синего цвета (опыт 4).

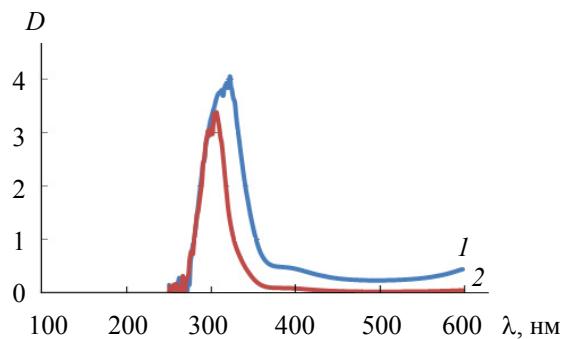


Рис. 1. Спектры УФ-видимого диапазона реакционной смеси CuSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в водной среде: ХО (1) и после воздействия УФ-излучением (2)

Если раствор не подвергать воздействию УФ-излучения, то аналогичные синие кристаллы выпадают через двое суток и в незначительном количестве. На рис. 2 представлен ИК-спектр полученного соединения. Особенностью данного спектра является отсутствие признаков валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ в области $3400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Данная спектральная картина свидетельствует об отсутствии воды, гидроксильных групп и разветвленных водородных связей в структуре полученного соединения. Одновременно в области $1750\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения 1710 см^{-1} средней интенсивности, два плеча 1640 и 1610 см^{-1} , очень сильная по интенсивности полоса 1580 см^{-1} . Данные полосы поглощения относятся к валентным колебаниям карбонильных групп, находящихся в разной степени связывания с металлом [25]. В целом спектральная картина позволяет сделать вывод, что получено соединение Na_2Cuedta . При этом в течение двух суток после УФ-облучения ускоряется процесс формирования целевого продукта и в 2–3 раза увеличивается выход этилендиаминтетраацетата натрия меди(II).

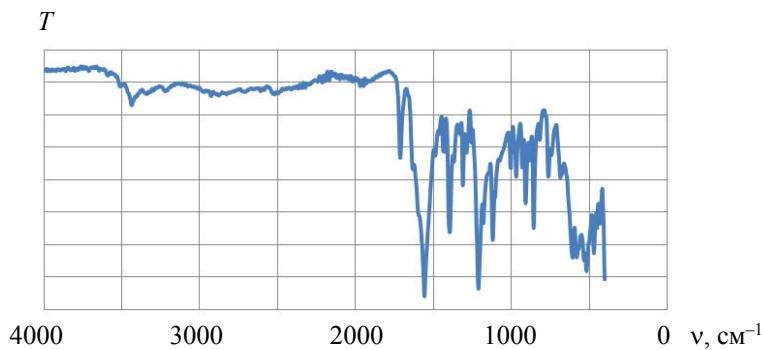


Рис. 2. ИК-спектр Na_2Cuedta , полученного из водного раствора CuSO_4 , трилона Б и карбамида после воздействия УФ-излучением, время экспозиции 8 мин

В опыте 5 (табл. 1) наблюдается образование $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ бледно-голубого цвета (найдено $\text{Cu} 24.71\text{ мас.\%}$, для $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ вычислено 24.85 мас.\%), что полностью коррелирует с изотермой растворимости в системе $\text{CuSO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ [26]. Образование $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ начинается в разбавленных растворах при мольном соотношении $\text{CuSO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ от 1:1 и выше.

На рис. 3 представлены спектры в видимой области реакционных смесей в воде оксида меди (II) с янтарной кислотой в присутствии карбамида (рис. 3, *a*, опыт 7, табл. 1), с трилоном Б в присутствии карбамида (рис. 3, *б*, опыт 9, табл. 1, спектр реакционной смеси CuO + H₄edta идентичен спектру, представленному на рис. 3, *б*) с этилендиаминтетраацетатом (опыт 11, табл. 1) до и после их УФ-облучения. Во всех трех случаях наблюдается ускорение взаимодействия оксида меди(II) и кислот в водном растворе, что подтверждается значительно большей интенсивностью полос испускания реакционных смесей после их облучения. Однако во всех описываемых опытах реакции взаимодействия не идут до конца.

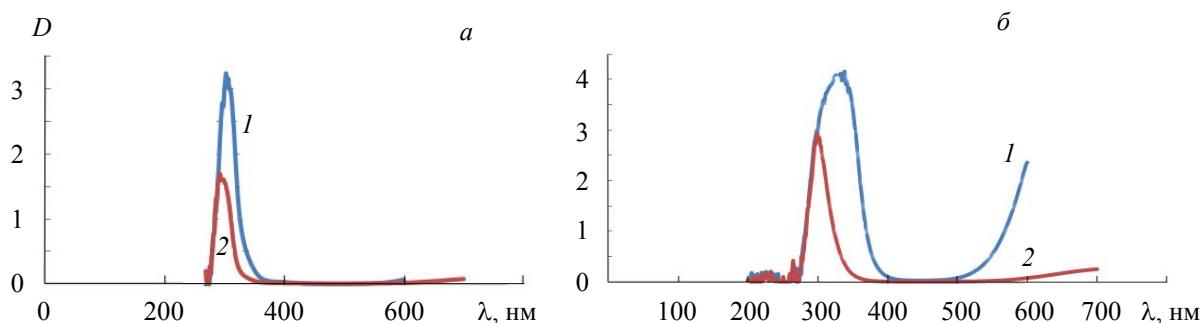


Рис. 3. Спектры УФ-видимого диапазона реакционной смеси CuO + C₄H₆O₄ + CO(NH₂)₂ (*а*) и CuO + Na₂H₂edta + CO(NH₂) (*б*) в водном растворе после воздействия УФ-излучением (1) и XO (2)

Как видно из рис. 4, в реакционной смеси оксида меди(II) и трилона Б (опыт 12, табл. 1) наблюдается едва заметное увеличение скорости взаимодействия реагентов в водной среде. Данная реакция протекает достаточно интенсивно и без внешнего воздействия, хотя не идет до конца. Такое поведение реагентов может быть объяснено наличием двух атомов натрия в составе трилона Б, что придает ему значительно большую растворимость по сравнению с другими кислотами, а значит, и более сильную реакционную способность [27].

Ускорение реакции взаимодействия под действием УФ-излучения наблюдается для оксида меди с янтарной и щавелевой кислотами (опыты 6 и 10, табл. 1), оксида меди и трилона Б в присутствии карбамида (опыт 9, табл. 1) и оксида меди с этилендиаминтетраацетатом (опыт 11, табл. 1).

При использовании водно-ацетонитрильной среды (1:1 по объему) не обнаружено взаимодействия оксида меди со щавелевой и янтарной кислотами, а также карбамидом. Взаимодействие протекает независимо от УФ-облучения с ацетилацетоном, бензоилацетоном и трилоном Б. Сульфат меди не взаимодействует с карбамидом, янтарной и щавелевой кислотами. Взаимодействие с этилендиаминтетраацетатом значительно ускоряется под воздействием облучения. Реакция в облученном растворе идет до конца с выходом CuH₂edta на 17—20 % больше, чем в XO.

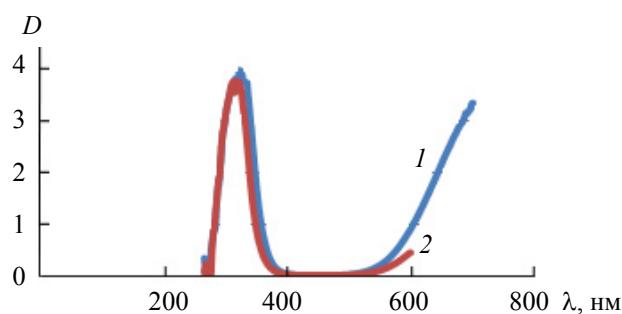


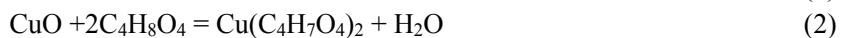
Рис. 4. Спектры УФ-видимого диапазона реакционной смеси CuO + NaH₂edta в водном растворе после воздействия УФ-излучением (1) и XO (2)

Т а б л и ц а 2. Результаты исследования взаимодействия оксидов меди в водной и ацетонитрильной средах с этилендиаминтетраацетатом, трилоном Б, карбамидом и β -дикетонами

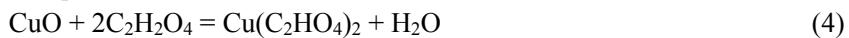
№ опыта	Исходное соединение металла	Кислота (лиганд), растворитель	λ , нм/т, мин	Признаки протекания реакции	Примечание
1	CuO	H ₄ edta H ₂ O, CH ₃ CN	408/6	голубое окрашивание сразу после облучения, за сутки цвет усиливается до синего	в ХО синее окрашивание появляется через сутки
2	CuO	Na ₂ H ₂ edta H ₂ O, CH ₃ CN	408/5	голубое окрашивание сразу после облучения, за сутки цвет усиливается до синего	в ХО голубое окрашивание появляется через 20 мин
3	CuO	(NH ₂) ₂ CO H ₂ O, CH ₃ CN	408/5	признаки протекания реакции отсутствуют	—
4	CuO	Насас H ₂ O, CH ₃ CN	408/5	признаки протекания реакции отсутствуют	—
5	CuO	Нбас H ₂ O, CH ₃ CN	408/5	признаки протекания реакции отсутствуют	—

В табл. 2 представлены результаты исследования взаимодействия оксида меди в водной и ацетонитрильной средах с этилендиаминтетраацетатом, трилоном Б, карбамидом и β -дикетонами при облучении реакционной смеси электромагнитным излучением с $\lambda = 408$ нм. Как видно, облучениеmonoхроматическим светом с $\lambda = 408$ нм значительно ускоряет процессы взаимодействия оксида меди с этилендиаминтетраацетатом и трилоном Б в водной среде (опыты 1 и 2). Выводы, сделанные на основании визуальных наблюдений, подтверждаются спектрами, аналогичными представленным на рис. 3, а. В то же время данный вид облучения не стимулирует взаимодействия оксида меди с карбамидом (опыт 3) и β -дикетонами — ацетилацетоном и бензоилацетоном (опыты 4 и 5).

Суммируя полученные результаты фотохимического эксперимента, можно констатировать, что УФ-излучение ускоряет протекание в водной среде следующих реакций:



Реакции (1), (2) и (3) (опыты 4, 7 и 9 соответственно, табл. 1) протекают в присутствии избытка карбамида, что в значительной степени гарантирует их течение до полного исчерпания исходных реагентов. Обладая слабыми щелочными свойствами, карбамид в определенной мере способствует нейтрализации выделяющейся серной кислоты в первом случае и удалению протонов из состава янтарной кислоты и трилона Б в обеих реакциях:



Реакции (4) и (5) (опыты 10 и 11, табл. 1) протекают без присутствия карбамида. УФ-облучение приводит к их ускорению и большему выходу целевого продукта.

В водно-ацетонитрильной среде под воздействием УФ-излучения ускоряется взаимодействие сульфата меди и этилендиаминтетраацетата:



Воздействие monoхроматического излучения с $\lambda = 408$ нм в водной и ацетонитрильной средах значительно ускоряет реакции взаимодействия оксида меди(II) с этилендиаминтетраацетатом и трилоном Б (опыты 1 и 2, табл. 2):



Использование электромагнитного излучения с $\lambda = 576, 795, 1900$ нм не приводит к изменениям в составе реакционной смеси.

Заключение. В результате исследований по фотохимическому стимулированию взаимодействия соединений меди(II) с комплексонами, β -дикетонами, карбоновыми кислотами и карбамидом в водной и аprotонной (ацетонитриле) средах выявлены восемь реакций, течение которых ускоряется под воздействием различных видов электромагнитного излучения. УФ-излучение ускоряет протекание в водной среде реакций взаимодействия сульфата меди(II) с трилоном Б, оксида меди(II) с трилоном Б, щавелевой кислотой и этилендиаминтетраацетатом. Реакции оксида меди(II) с трилоном Б и этилендиаминтетраацетатом в водной среде ускоряются под воздействием монохроматического излучения с $\lambda = 408$ нм. В водно-ацетонитрильной среде под воздействием УФ-излучения ускоряется взаимодействие сульфата меди и этилендиаминтетраацетата. В аprotонной среде (ацетонитриле) реакции соединений меди(II) практически не стимулировались в диапазоне электромагнитного излучения 150—1900 нм. Взаимодействие соединений меди(II) с комплексонами, β -дикетонами, карбоновыми кислотами и карбамидом в водной и аprotонной средах фиксировалось как визуально (сравнением цвета реакционной смеси и холостого опыта), так и с помощью спектроскопии УФ-видимого диапазона.

Сравнение электрохимического и фотохимических методов синтеза хелатов меди(II) показывает, что оба метода являются универсальными и эффективными для их получения. В настоящее время более распространен электрохимический метод, который позволяет не только получать ультрачистые хелаты переходных металлов, но и стабилизировать заданную степень окисления металла-комплексообразователя. Фотохимический метод позволяет более эффективно синтезировать ультрачистые хелаты. При его применении не используются фоновые электролиты, требующие отделения их от целевого продукта. С позиции “зеленой” химии значения Е-фактора и атомной эффективности для обоих методов равны без изменения. Несмотря на большую технологическую развитость электрохимического метода, оба они равноценны и их применение в лабораторной практике не исключает друг друга. В то же время препаративные возможности фотохимического метода можно оценить как более слабые, так как в большинстве случаев реакции не идут до конца. Это не позволяет рассматривать их в качестве перспективных для масштабирования.

- [1] V. N. Vertoprakhov, S. A. Krupoder. Russ. Chem. Rev., **69**, N 12 (2000) 1057—1082, doi: 10.1070/RC2000v069n12ABEH000572
- [2] В. Г. Сыркин. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация, Москва, Наука (2000) 134—136
- [3] <https://www.ionbond.com/technology/cvd> (дата обращения: 12.02.2020)
- [4] Н. Б. Морозова, П. А. Стабников, И. А. Байдина, П. П. Семянников, С. В. Трубин, И. К. Игуменов. Журн. структур. химии, **48**, № 5 (2007) 947—956
- [5] Н. В. Куратьева, Е. С. Викулова, А. Д. Шушанян, Н. С. Николаева, С. И. Доровских, Н. С. Михалёва, Н. Б. Морозова. Журн. структур. химии, **58**, № 5 (2017) 1042—1046, doi: 10.15372/JSC20170521
- [6] A. Yakob, C. C. Youbert, T. Ruffer, J. C. Swarts, H. Lang. Inorg. Chim. Acta, **411** (2014) 48—55
- [7] В. П. Васильев. Соросов. образов. журн., № 4 (1996) 39—44
- [8] В. И. Сапего, Е. В. Берник, Е. Н. Ляхова. Белорусское сельское хозяйство, № 5 (2004) 19
- [9] Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, Н. В. Терешко, Г. А. Объедков, Т. А. Глушенкова. Эпизоотология. Иммунобиология. Фармакология. Санитария, № 1 (2006) 57—61
- [10] В. Н. Подрез, А. П. Демидович, Н. В. Терешко, А. А. Мацинович, А. П. Курдеко, Ю. К. Коваленок, Т. А. Дик, А. Г. Требников, В. В. Емельянов, Н. Н. Костюк. Способ лечения гипомикроэлементоза кобальта, меди, цинка и железа у сельскохозяйственного животного, патент 12220, Минск, МПК (2009)
- [11] XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Официальный сайт: mendeleev2019.ru, (дата обращения: 10.09.2019)
- [12] Химическая энциклопедия, Т. 3, под ред. В. М. Степанова, Москва, Большая Российская энциклопедия (1992) 834—835
- [13] <https://www.labmanager.com/the-seven-most-common-grades-for-chemicals-and-reagents-2655> (дата обращения: 20.06.2023)
- [14] В. В. Скопенко, А. Д. Гарновский, В. Н. Кокозей, А. С. Кужаров, Г. Гохон-Зорилла, А. С. Бурлов, О. Ю. Васильев, В. А. Павленко, Б. И. Харисов, Б. Н. Херец, М. Л. Бланко, Д. А. Гарновский. Прямой синтез координационных соединений, Киев, Вентури (1997) 40—98

- [15] Comprehensive Coordination Chemistry II. Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure, **1**, Ed. A. B. P. Lever, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—837
- [16] Comprehensive Coordination Chemistry II. Coordination Chemistry of the S, P, and F Metals, **3**, Ed. G. F. R. Parkin, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—629
- [17] Comprehensive Coordination Chemistry II. Transition Metal Groups 3–6, **4**, Ed. A. G. Wedd, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—866
- [18] Comprehensive Coordination Chemistry II. Transition Metal Groups 7 and 8, **5**, Eds. E. C. Constable, J. R. Dilworth, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—876
- [19] Comprehensive Coordination Chemistry II. Transition Metal Groups 9–12, **6**, Ed. D. E. Fenton, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—1321
- [20] Comprehensive Coordination Chemistry II. From the Molecular to the Nanoscale: Synthesis, Structure, and Properties, **7**, Eds. M. Fujita, A. Powell, C. Creutz, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—845
- [21] Comprehensive Coordination Chemistry II, Applications of Coordination Chemistry, **9**, Ed. M. D. Ward, Amsterdam, Elsevier (2003) 5—1108
- [22] **Н. Н. Костюк, Т. А. Дик.** Материалы межд. науч.-тех. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии”, 26—28 ноября 2014 г., Минск, БГТУ, 2 (2014) 191—195
- [23] **В. Л. Широкий, И. И. Винокуров, Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, Л. Г. Седова, Н. А. Майер.** Журн. общей химии, **66**, № 2 (1996) 184—188
- [24] **Н. Н. Костюк.** Журн. прикл. химии, **77**, № 11 (2004) 1804—1807 [**N. N. Kostyuk.** Russ. J. Appl. Chem., **77**, N 11 (2004) 1786—1789]
- [25] **К. Накамото.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, Москва, Мир (1991)
- [26] **К. Сулайманкулов.** Соединения карбамида с неорганическими солями, Фрунзе, ИЛИМ (1971) 127—129
- [27] <https://chem.ru/trilon-b.html?ysclid=lj4baytp1e606877702> (дата обращения: 20.06.2023)