

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Co(III), Ni(II), Cu(II) С 2-ФУРАН- И 2-ТИОФЕНКАРБОГИДРАЗОНАМИ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. М. Н. Завалишин^а, *, Г. А. Гамов^а, А. Ю. Хохлова^а, А. В. Гашникова^а, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
пр-т Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: zavalishin00@gmail.com

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Комплексообразование ионов никеля(II), кобальта(III) и меди(II) с 2-фуран- и тиофен-2-карбогидразонами пиридоксаль-5-фосфата в водном растворе исследовано спектрофотометрическим методом. Определен стехиометрический состав и условные константы устойчивости комплексов при pH 7.4, $T = 298.2$ К и $I = 0.25$ моль/л. Исследованные координационные соединения в водном растворе включают один ион металла и две молекулы лиганда. Для двухзарядных катионов металлов условные константы устойчивости $\lg \beta'_2$ находятся в интервале 10.4–11, для иона Co(III) – 14.7–15.2. Установлено, что влияние природы гидразидного остатка на устойчивость комплексов ионов d -металлов с гидразонами невелико. Дан предварительный анализ возможности использования изученных гидразонов в качестве индикаторов наличия ионов Co(III), Ni(II) и Cu(II) в растворе.

Ключевые слова: константа устойчивости, электронная спектроскопия поглощения, гидразон, пиридоксаль-5-фосфат

DOI: 10.31857/S0044457X20010201

ВВЕДЕНИЕ

Ионы тяжелых металлов являются распространенными загрязнителями почвы и воды [1–4]. Определение ионов тяжелых металлов в почве и воде является важной практической проблемой. Расширение спектра соединений, чувствительных к присутствию тяжелых металлов в растворе, представляет большой интерес. Гидразоны, способные связывать ионы металлов в устойчивые координационные соединения, привлекают внимание исследователей [5–8] и могут быть использованы в качестве индикаторов ионов металлов [9, 10]. Как было недавно установлено, гидразоны – производные пиридоксаль-5'-фосфата (PLP) и пиридинкарбогидразидов – являются эффективными хелатирующими лигандами по отношению к ионам Ni(II), Co(III) [11] и Cu(II), Zn(II) [12]. Изменение гидразидсодержащего фрагмента молекулы может повлиять на ее координационные свойства. Поэтому целью настоящей работы является изучение комплексов, образованных ионами никеля(II), кобальта(III) и меди(II) с 2-фуран- и тиофен-2-карбогидразонами пиридоксаль-5-фосфата (PLP-2FH и PLP-2TH соответственно), а именно: определение их состава, степени окисле-

ния иона металла и констант устойчивости координационных соединений в водном растворе при $T = 298.2$ К, pH 7.4 и $I = 0.25$ моль/л.

Известно несколько работ, посвященных исследованию комплексообразования гидразонов пиридоксаля и его аналогов в водном растворе. Установлено, что основания Шиффа пиридоксаль-5-фосфата и 5-деоксипиридоксаля с фенилглицином образуют координационные соединения состава 1 : 1 и 1 : 2 с ионами Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} [13]. Указано, что лиганд взаимодействует с ионом металла, предположительно, через карбоксильную и иминную группы основания Шиффа. Определен состав равновесных смесей лиганда и его координационных соединений в зависимости от величины pH. Аналогично исследованы координационные соединения оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата с 2-амино-3-фосфонопропионой кислотой с ионами Al^{3+} и Ga^{3+} [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидразоны, образованные пиридоксаль-5-фосфатом и гидразидами 2-фуранкарбоновой и

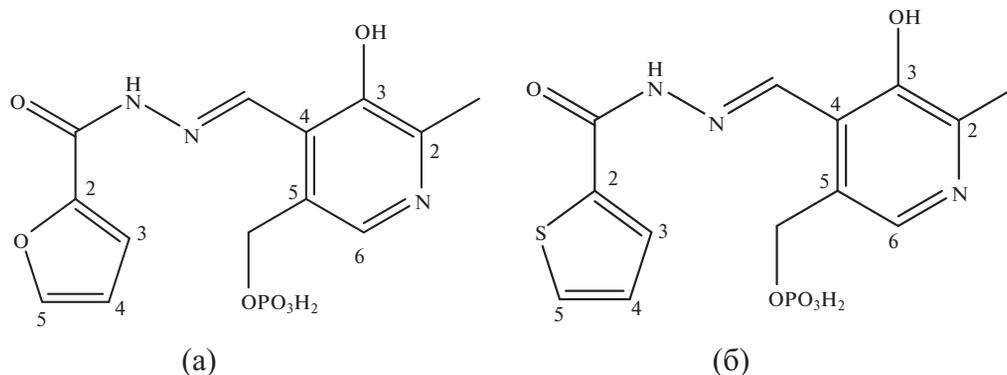


Рис. 1. Гидразоны – производные пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов 2-фуранкарбоной (а) и тиофен-2-карбоновой (б) кислот.

тиофен-2-карбоновой кислот (рис. 1) были синтезированы по методике [15]. Отсутствие примесей контролировали при помощи ЯМР ^1H спектроскопии.

Соединения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, Россия) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, США) были перекристаллизованы из воды и высушены на воздухе до постоянной массы. Буферные растворы с pH 7.4 были приготовлены из $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ООО “Спектр-Хим”, Россия) марки “х. ч.”. Кислотность буферных растворов контролировали потенциометрически.

Все растворы были приготовлены на бидистиллированной воде ($\kappa = 1.7$ мкСм/см, pH 6.6). Значение ионной силы среды ($I = 0.25$ моль/л), близкое к физиологическому значению в красных кровяных тельцах [16], создавалось за счет компонентов буферной смеси.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов гидразонов PLP-2FH и PLP-T2H с концентрацией $(1.00 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ моль/л, а также смесей гидразонов и катионов металлов ($C_{\text{гидр}} = (1.00 \pm 0.05) \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Co}} = (5-150) \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{Ni}} = (7.5-150) \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{Cu}} = (5-150) \times 10^{-6}$ моль/л) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 1800 в диапазоне длин волн 190–500 нм и оптической плотности 0–2.2. Использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Погрешность определения длины волны не превышала 0.5 нм, точность измерения оптической плотности была равна ± 0.003 ед. Температуру поддерживали на уровне 298.2 ± 0.1 К при помощи внешнего термостатирования.

Константы устойчивости гидразонов PLP-2FH и PLP-T2H металлокомплексов определяли из UV-Vis спектров серий из 8–10 растворов с соотношением концентраций металл : гидразон, изменяющимся от 10 : 1 до 1 : 1. Расчет проводили по экс-

периментальным зависимостям оптической плотности при 3–5 длинах волн от соотношения начальных концентраций реагентов. Для обработки спектральных данных использовали программу FTMT [17]. С целью проверки надежности значений полученных констант осуществляли эксперимент, в котором соотношение концентраций металл : гидразон изменялось от 1 : 10 до 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидразоны пиридоксала и его витаминных производных являются тридентатными лигандами по данным рентгеноструктурного анализа [18–20]. В комплексообразовании с ионом металла принимают участие гидроксильная группа в положении остатка пиридоксала, атом азота ($=\text{N}-$) и карбонильная группа гидразида или амина [18–20]. Вероятно, основания Шиффа PLP-2FH и PLP-T2H образуют комплексы похожим образом. Таким образом, с одним ионом *d*-металла могут связываться одна или две молекулы гидразона.

Для определения стехиометрического состава образующихся координационных соединений были использованы зависимости оптической плотности при максимуме поглощения свободного лиганда и комплекса от отношения начальных концентраций металл : лиганд [21] (рис. 2). Из полученных результатов следует, что во всех случаях образуются координационные соединения состава ML_2 .

Ион кобальта(II) имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и в зависимости от лиганда может находиться в низкоспиновом или высокоспиновом состоянии [22]. В низкоспиновом состоянии ион кобальта(II) способен легко отдавать неспаренный электрон в присутствии окислителей.

В течение 3–4 ч после приготовления раствора смеси Co^{2+} и любого гидразона (PLP-2FH или PLP-T2H) в ЭСП происходят изменения (рис. 3). Наблюдаемым изменениям спектра может быть

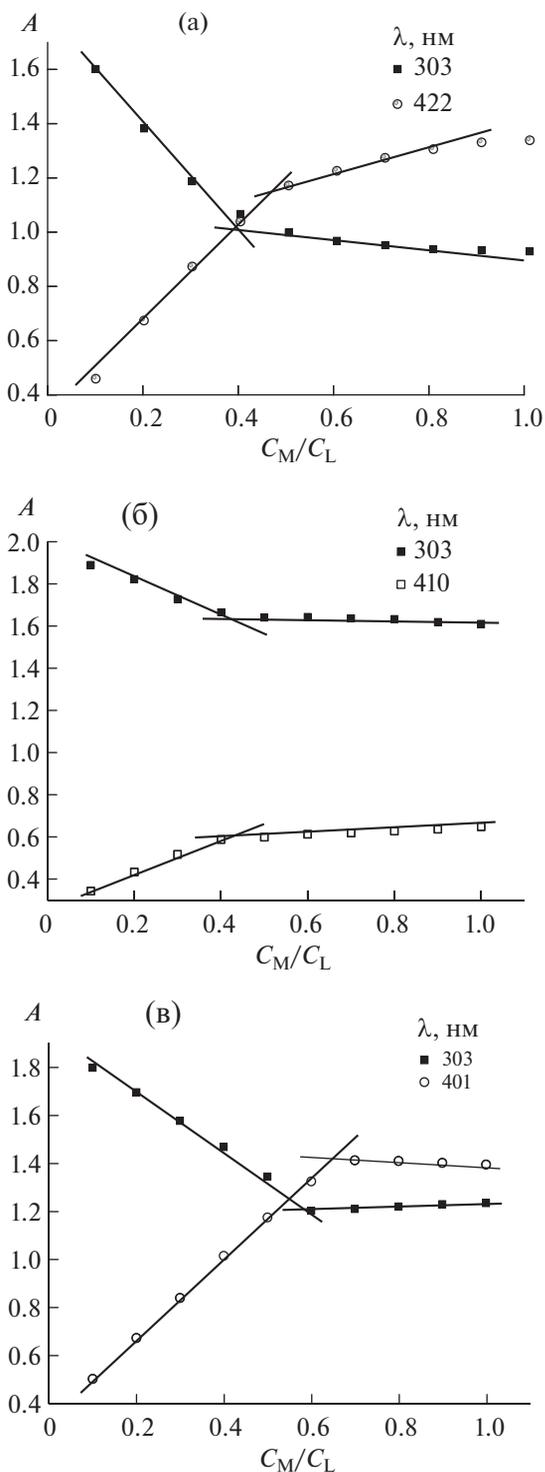


Рис. 2. Зависимости оптической плотности при разных длинах волн от начального соотношения металл : лиганд: а – Ni : PLP-T2H, б – Co : PLP-2FH, в – Cu : PLP-2FH.

дано следующее объяснение. В начале эксперимента образуется комплекс кобальта Co(II). Ион металла находится в низкоспиновом состоянии и

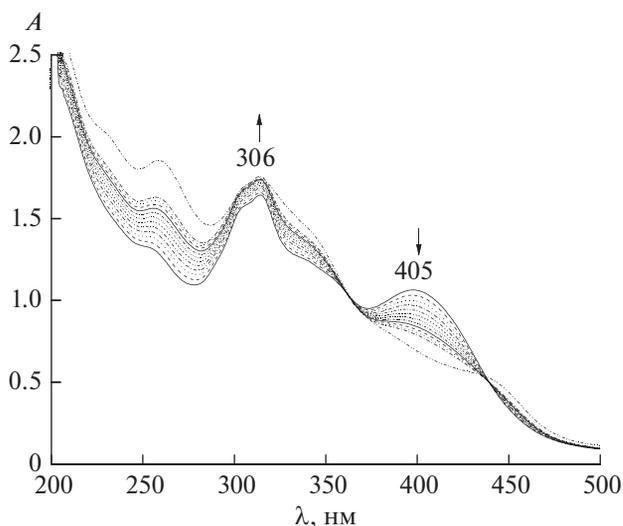


Рис. 3. Изменение спектра смеси Co^{2+} (7.5×10^{-5} моль/л) и гидразона PLP-T2H (10^{-4} моль/л). Выдержка между двумя спектрами 10 мин. Пунктиром показан спектр с выдержкой 24 ч.

легко может окисляться кислородом, растворенным в воде. Ион кобальта(III) подвержен гидролизу в большей степени, чем Co(II), и координационное соединение частично разрушается, его выход понижается со временем.

Кроме того, нами [11] на основании данных ЯМР ^1H и UV-Vis было доказано, что ионы кобальта в комплексах гидразонов пиридоксаль-5-фосфата имеют степень окисления +3.

В присутствии даже небольшого количества окислителя (несколько капель 3%-ного водного раствора H_2O_2) изменения, показанные на рис. 3, происходят практически мгновенно.

В ЭСП растворов комплексов Ni(II) и Cu(II) не происходит изменений во времени. Это означает, что никель и медь не изменяют свою степень окисления в комплексах с PLP-2FH и PLP-T2H.

Учитывая экспериментальные сложности при исследовании металлокомплексов гидразонов пиридоксаль-5-фосфата, как и в предыдущих работах [11, 12], мы определяли условную константу устойчивости β' комплексов Co(III), Ni(II) и Cu(II) с гидразонами PLP-2FH и PLP-T2H:

$$\beta' = \frac{[\text{ML}'_x]}{[\text{M}][\text{L}]^x}, \quad (1)$$

где $[\text{L}]$ представляет собой сумму равновесных концентраций всех возможных ионизированных состояний лиганда:

$$[\text{L}] = [\text{L}] + [\text{LH}] + [\text{LH}_2] + \dots + [\text{LH}_5], \quad (2)$$

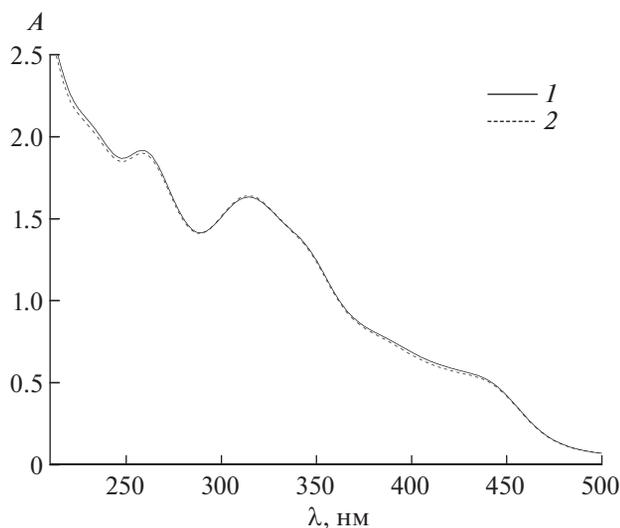


Рис. 4. Электронный спектр поглощения смеси Co^{3+} ($C_{\text{Co}^{3+}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л) и PLP-T2H ($C_{\text{L}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) с $C_{\text{H}^+} = 9.2 \times 10^{-2}$ моль/л (1), $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 7.8 \times 10^{-2}$ моль/л (2), $C_{\text{H}^+} = 4.6 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 3.8 \times 10^{-2}$ моль/л.

$[\text{ML}'_x]$ представляет собой сумму равновесных концентраций всех возможных комплексных частиц:

$$[\text{ML}'_x] = [\text{ML}_x] + [\text{ML}_x\text{H}] + [\text{ML}_x\text{H}_2] + \dots + [\text{ML}_x\text{H}_{5x}]. \quad (3)$$

Для удобства чтения заряды частиц опущены.

Величина β' зависит от pH среды. Применение буферного раствора гарантирует постоянный состав частиц. С другой стороны, величина β' не должна зависеть от концентрации побочных лигандов, взаимодействующих с металлом. Следовательно, нужно учитывать все побочные процессы с участием иона металла при расчете констант равновесия (табл. 1) [11, 12].

Отсутствие взаимодействия Co^{3+} с фосфат-ионами в условиях нашего эксперимента подтверждается отсутствием различий между спектрами поглощения растворов, содержащих равные начальные концентрации $\text{Co}(\text{III})$ и гидразона PLP-2FH, но различные начальные концентрации ионов H^+ и PO_4^{3-} (рис. 4).

Процессы 1–4, 7–8, 13 или 14 в зависимости от гидразона в случае иона Ni^{2+} , процессы 1–3, 5, 13 или 14 для иона Co^{3+} , процессы 1–3, 6, 9–12, 13 или 14 в случае иона Cu^{2+} наряду с целевым процессом комплексообразования металла с гидразоном, стехиометрия которого предварительно была определена, закладывали в расчетную схему программы FTMT [12]. Для расчета в программе использовали экспериментальные зависимости

Таблица 1. Побочные процессы, протекающие в системе, содержащей фосфатный буфер, ионы никеля(II), кобальта(III) или меди(II) и гидразоны PLP-2FH и PLP-T2H

Процесс	$\lg K$	Источник
$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	11.48 ($I = 0.2$)	[23]
$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	18.11 ($I = 0.2$)	[23]
$3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	19.97 ($I = 0.2$)	[23]
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	-9.76 ($I = 0.2$)	[24, с. 645]
$\text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoOH}^{2+} + \text{H}^+$	-1.92 ($I = 1.0$)	[24, с. 632]
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-7.83 ($I = 0.15$)	[24, с. 668]
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{NiHPO}_4$	13.59 ($I = 0.1$)	[25]
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{PO}_4^+$	18.65 ($I = 0.1$)	[25]
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CuHPO}_4$	14.78 ($I = 0.1$)	[23]
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{PO}_4^+$	19.25 ($I = 0$)	[23]
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{PO}_4^{2-}$	27.66 ($I = 0.1$)	[23]
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{PO}_4$	38.12 ($I = 0.1$)	[23]
PLP-2FH + $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ продукты гидролиза	-4.21 ($I = 0.25$)	[15]
PLP-T2H + $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ продукты гидролиза	-4.64 ($I = 0.25$)	[15]

оптической плотности от начальной концентрации реагентов при трех длинах волн. Первая длина соответствует электронному переходу в сопряженной $\pi-\pi-p-\pi$ -электронной системе свободного лиганда, вторая и третья — коротко- и длинноволновому максимумам координационного соединения соответственно. Пример экспериментальных данных показан на рис. 5. При изучении комплексообразования кобальта все растворы выдерживали минимум 4 ч. Перед проведением эксперимента проверяли полноту окисления $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ по контрольному раствору, содержащему 10^{-4} моль/л гидразона и 7.5×10^{-5} моль/л нитрата кобальта.

Результаты определения условных констант комплексообразования Ni^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} с гидразонами PLP-2FH и PLP-T2H приведены в табл. 2. Погрешности в табл. 2 представляют собой полуширину доверительного интервала с вероятностью 0.95 и размером выборки 3–5 экспериментов (количество параллельных экспериментов указано для каждого случая).

Гидразоны PLP-2FH и PLP-T2H имеют практически одинаковую способность по отношению к ионам Ni^{2+} , Co^{3+} и Cu^{2+} . Однако гидразон PLP-T2H образует более прочные координационные соединения (в среднем на 0.4 лог. ед.) по сравнению с гидразоном PLP-2FH. Вероятно, это можно объяснить различным влиянием гетероатомов кислорода и серы пятичленных циклов на реакционную способность и конформационные свойства гидразонов. Похожие значения констант устойчивости были получены нами для гидразонов, образованных пиридоксаль-5-фосфатом и пиридинкарбогидразидами [11, 12].

При комплексообразовании оснований Шиффа PLP-2FH и PLP-T2H с ионами никеля(II), кобальта(III) и меди(II) наблюдается значительный bathochromный сдвиг. Например, при взаимодействии PLP-T2H с ионом Cu^{2+} происходит смещение максимума поглощения от 306 до 403 нм. Причиной данного явления является появление в спектре полосы $d \rightarrow \pi^*$ -перехода. Ион d -металла встраивается в главную систему сопряжения двойных связей лиганда [26]. Таким образом, гидразоны PLP-2FH и PLP-T2H, изменяющие цвет при комплексообразовании со светло-желтого на желто-зеленый, могут рассматриваться в качестве комплексометрических индикаторов.

Эти изменения могут быть более надежно зарегистрированы спектрофотометрически. Для примера рассмотрим следующие концентрации: $C_M = 10^{-5}$ моль/л, $C_L = 5 \times 10^{-5}$ моль/л. Молярные коэффициенты светопоглощения для длинноволновых пиков лиганда и металлокомплекса рассчитаны в программе FTMT (табл. 3). Равновесный состав смеси лиганда с ионами металла определен в программе KEV [27] при pH 7.4. При-

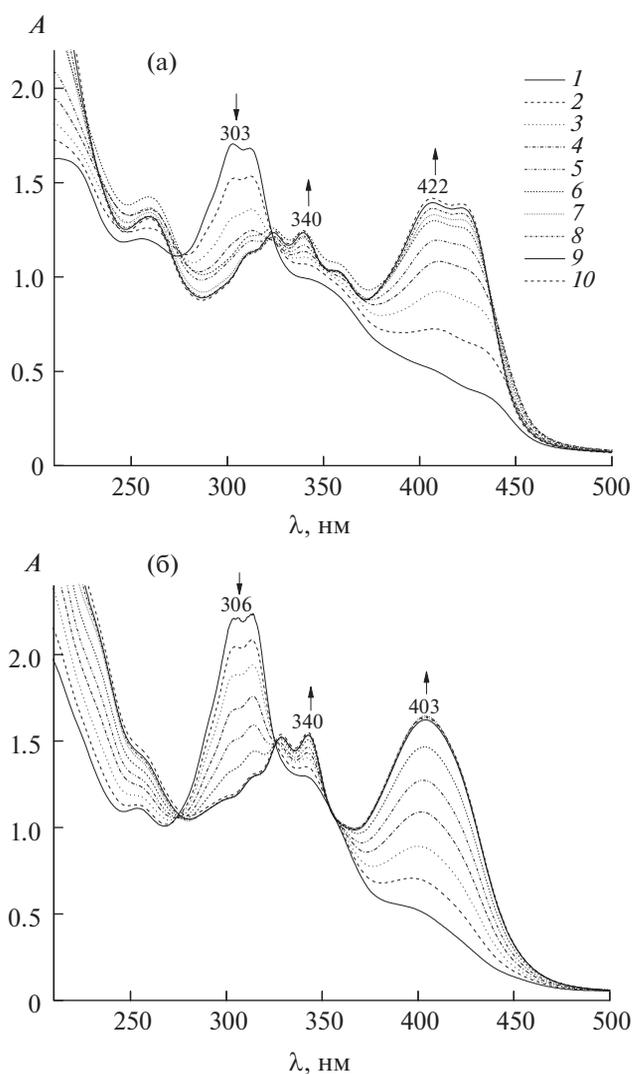


Рис. 5. Электронные спектры поглощения смесей $\text{Ni}^{2+} + \text{PLP-2FH}$ (а) и $\text{Cu}^{2+} + \text{PLP-T2H}$ (б), $C^0(\text{M}) + C^0(\text{L})$, моль/л: $10^{-5} + 10^{-4}$ (1); $2 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (2); $3 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (3); $4 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (4); $5 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (5); $6 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (6); $7 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (7); $8 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (8); $9 \times 10^{-5} + 10^{-4}$ (9); $10^{-4} + 10^{-4}$ (10).

Таблица 2. Условные константы устойчивости комплексов никеля(II), кобальта(III), меди(II) с гидразонами PLP-2FH и PLP-T2H в водном растворе при $T = 298.2$ К, pH 7.4 и $I = 0.25$ М

M	L	$\lg\beta'_2$	Число параллельных экспериментов
Ni^{2+}	PLP-2FH	10.5 ± 0.2	4
	PLP-T2H	10.7 ± 0.3	3
Co^{3+}	PLP-2FH	14.8 ± 0.1	5
	PLP-T2H	15.2 ± 0.3	4
Cu^{2+}	PLP-2FH	10.7 ± 0.2	4
	PLP-T2H	11.0 ± 0.1	5

Таблица 3. Коэффициенты экстинкции, равновесные концентрации PLP-2FH, PLP-T2H и их металлокомплексов с ионами Ni²⁺, Co³⁺, Cu²⁺ в водном растворе при pH 7.4

Комплекс, λ, нм	ε _{ML₂} × 10 ⁻³	ε _L × 10 ⁻³	[C _L] × 10 ⁻⁵ , моль/л	[C _{ML}] × 10 ⁻⁶ , моль/л	ΔA*
Ni2FH, 422	31.4 ± 0.2	1.3 ± 0.1	3.07	9.63	0.277
NiT2H, 409	28.3 ± 0.2	1.9 ± 0.2	3.04	9.79	0.239
Co2FH, 410	14.6 ± 0.1	2.4 ± 0.1	3.59	7.06	0.070
CoT2H, 405	14.6 ± 0.1	2.5 ± 0.1	3.30	8.48	0.081
Cu2FH, 401	60.0 ± 1.0	2.5 ± 0.2	3.07	9.72	0.537
CuT2H, 403	45.6 ± 1.4	0.9 ± 0.7	3.03	9.85	0.430

*Разница между оптической плотностью смеси металла с лигандом и чистым лигандом.

рост оптической плотности при фиксированной длине волны при комплексообразовании определяется разницей между оптической плотностью смеси металла с лигандом и свободным лигандом.

$$\Delta A = [C_{ML_2}] \epsilon_{ML_2} + [C_L] \epsilon_L - C_L \epsilon_L. \quad (4)$$

При той же концентрации гидразонов $C_L = 5 \times 10^{-5}$ моль/л возможно обнаружение ионов меди(II) с $C_{Cu}^{2+} = 10^{-6}$ моль/л. В этом случае прирост оптической плотности составит 0.055 для PLP-2FH и 0.043 для PLP-T2H.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано комплексообразование ионов никеля(II), кобальта(III) и меди(II) в водном растворе при pH 7.4 и $T = 298.2$ К. Установлено, что все координационные соединения имеют стехиометрию 1 : 2. При комплексообразовании кобальт в начальный момент времени имеет степень окисления +2, в дальнейшем он окисляется до кобальта(III). Степень окисления меди(II) и никеля(II) не изменяется при комплексообразовании. Определены условные константы устойчивости комплексов Ni²⁺, Co³⁺, Cu²⁺ с гидразонами PLP-2FH, PLP-T2H при pH 7.4, $T = 298.2$ К и $I = 0.25$ М. Природа гидразидного остатка в основании Шиффа не оказывает существенного влияния на устойчивость металлокомплекса. Вследствие гидролиза ионы кобальта(III) относительно слабо связываются исследованными гидразонами. Оценена принципиальная возможность использования гидразонов в качестве индикаторов присутствия ионов тяжелых металлов в водном растворе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Россий-

ской Федерации (проект 4.7305.2017/8.9) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект 14.Z56.18.877-МК).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kasimov N., Kosheleva N., Gunin P. et al.* // Environ. Earth Sci. 2016. V. 75. P. 1283. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6088-1>
2. *Vodyanitskii Yu.N., Savichev A.T.* // Water Air Soil Pollut. 2014. V. 225. P. 1911. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1911-3>
3. *Zhulidov A.V., Roberts R.D., Pavlov D.F. et al.* // Environ. Monit. Assess. 2011. V. 181. P.539. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1848-y>
4. *Xu L., Yan W., Jiang F. et al.* // J. Coast Conserv. 2018. V. 22. P. 209. <https://doi.org/10.1007/s11852-016-0438-8>
5. *Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1472. [*Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1472.] <https://doi.org/10.1134/S003602361811013X>
6. *Bulhaca I., Danilescu O., Rijaa A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 1. P. 21. [*Булхака И., Данилеску О., Риджаа А. и др.* // Журн. координатной химии. 2017. Т. 43. № 1. С. 23.] <https://doi.org/10.1134/S1070328417010018>
7. *Meshram U.P., Pethe G.B., Yaul A.R. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1877. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100259>
8. *Pulya A.V., Seifullina I.I., Skorokhod L.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 38. [*Пуля А.В., Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 41.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X16010207>
9. *Su X., Arahamian I.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 6. P. 963. <https://doi.org/10.1039/c3cs60385g>

10. *Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.-O. et al.* // E-J. Chem. 2012. V. 9. № 6. P. 1288.
<https://doi.org/10.1155/2012/534617>
11. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Y. et al.* // J. Coord. Chem. 2018. V. 20. P. 3304.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1512708>
12. *Gamov G.A., Zavalishin M.N., Khokhlova A.Y. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 7. P. 436. [*Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Хохлова А.Ю. и др.* // Журн. общ. химии. Т. 88. № 7. С. 1144.]
<https://doi.org/10.1134/S1070363218070149>
13. *Shanbhag V.M., Martell A.E.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 5. P. 1023.
<https://doi.org/10.1021/ic00330a023>
14. *Szpoganicz B., Martell A.E.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 3. P. 327.
<https://doi.org/10.1021/ic00223a019>
15. *Gamov G.A., Khodov I.A., Belov K.V. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 825.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.125>
16. *Mouat M.F., Manchester K.L.* // Compar. Haematol. Int. 1998. V. 8. № 1. P. 58.
17. *Gridchin S.N., Kochergina L.A., Kononov P.G.* // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 12. P. 868. [*Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Коновалов П.Г.* // Журн. коорд. химии. 2003. Т. 29. № 12. С. 932.]
<https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000008399.53700.43>
18. *Murašková V., Szabó N., Pižla M. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 461. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.02.014>
19. *Back F., Oliveira G., Roman D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 412. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.12.008>
20. *Murphy T.B., Johnson D.K., Rose N.J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 66. P. 67.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85778-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85778-3)
21. *Filipsky T., Ríha M., Hrdina R. et al.* // Bioorg. Chem. 2013. V. 49. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2013.06.002>
22. *Goodwin H.A.* // Top Curr. Chem. 2004. V. 234. P. 23.
<https://doi.org/10.1007/b95411>
23. *Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 12. P. 2249.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-06-0>
24. *Brown P.L., Ekberg C.* Hydrolysis of Metal Ions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016. 952 p.
25. *Taylor R.S., Diebler H.* // Bio. Inorg. Chem. 1976. V. 6. № 3. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3061\(00\)80231-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)80231-8)
26. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1984. 592 с.
27. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>