

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТ-ИОНОМ¹

© 2022 г. В. А. Исаева^{а, *}, А. С. Молчанов^б, М. В. Шишкин^б, В. А. Шарнин^а

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

^бКостромской государственный университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принята к публикации 19.12.2021 г.

Методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 М на фоне перхлората натрия определены константы устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в растворителе вода–диметилсульфоксид переменного состава. Установлено, что повышение содержания в растворе диметилсульфоксида приводит к росту устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II). С использованием литературных данных проведен расчет изменения энергии Гиббса переноса иона Co^{2+} из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом и дана оценка вкладов пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе в изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II). Показано, что изменение энергии Гиббса пересольватации иона металла в водно-диметилсульфоксидном растворе противодействует росту константы равновесия реакции комплексообразования, а изменение сольватного состояния лиганда и комплексной частицы, напротив, способствует повышению устойчивости комплекса.

Ключевые слова: глицилглицинат кобальта(II), константа устойчивости, диметилсульфоксид

DOI: 10.31857/S0044457X22050087

ВВЕДЕНИЕ

Глицилглицинат-ион ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COO}^-$) образует комплексы с большинством *d*-металлов за счет трех потенциально возможных центров координации: азота аминогруппы, кислорода карбоксилатной группы и кислорода или азота пептидной группы. Пептидные комплексы с ионами меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) достаточно хорошо исследованы, это связано во многом с их важностью для бионеорганической химии [1–5]. Превалирующее большинство исследований проведено в водных растворах [6–13]. Изучение реакций комплексообразования в водно-органических средах дает предпосылки для формирования общих закономерностей влияния процессов пересольватации частиц на изменение термодинамических параметров реакций, а также может быть полезно для решения практических задач. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять раствори-

мость комплексов, увеличивать эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ, оптимизировать условия синтеза комплексных соединений. Трансдермальная доставка пептидов и их металлокомплексов с помощью неводных растворителей и водно-органических смесей находит применение как в фармацевтике, так и в косметологии [14, 15]. Активно ведутся исследования по разработке методик синтеза пептидных комплексов в неводных и смешанных средах [16–20]. Стратегия использования неводных растворителей для решения практических задач предполагает наличие данных о свойствах и структуре комплексных частиц в этих средах.

В работах [21, 22] нами изучена устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) и никеля(II) в смесях воды с этанолом, диметилсульфоксидом и ацетоном, определены константы устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом в водно-этанольных растворах. Авторами [23] представлено значение константы устойчивости глицилглицината кобальта(II) в 20 мас. %-ном этаноле.

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X22050087 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Константы образования глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах, $I = 0.1$ М (NaClO_4), $T = 298$ К

ДМСО, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6
$\lg K_1 \pm 0.05$	3.48	3.98	4.10	3.95	3.80	3.77
$\lg K_2 \pm 0.07$	2.66	2.94	3.02	3.23	3.21	3.17

Цель настоящей работы – изучить влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант устойчивости комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом проводили методом потенциометрического титрования с использованием комбинированного электрода ЭСК-10601/7. Измерения ЭДС ($E = \pm 0.1$ мВ) выполняли на иономере И-160.

Внутренний раствор электрода был приготовлен на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика. Измерения проводили при температуре 298 К. В ячейку помещали 50 мл водно-диметилсульфоксидного раствора, содержащего $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (2×10^{-2} моль/л), HClO_4 (1×10^{-2} моль/л) и фоновый электролит NaClO_4 для создания ионной силы $I = 0.1$ М. Титрантом служил водно-диметилсульфоксидный раствор глицилглицината натрия (8×10^{-1} моль/л). Дозировку титранта осуществляли с помощью микрошприца весовым способом с последующим пересчетом на объем. Объем первой порции титранта был равен ~ 0.6 мл для создания в ячейке рН не менее 5 с целью минимизировать вероятность образования протонированных комплексов. Средний объем последующих порций титранта составлял ~ 0.2 мл. Титрование вели до значения рН не более 8.3.

В работе использовали гексагидрат перхлората кобальта (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 99\%$), глицилглицин (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 99\%$), гидроксид натрия (х. ч.), хлорную кислоту (х. ч.), диметилсульфоксид (ДМСО) (х. ч.) без дополнительной очистки. Перхлорат натрия марки “ч.” очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквивалентных количеств глицилглицина и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH . В работе использовали бидистиллированную воду. Для предотвращения возможного окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ молекулярным

кислородом воду-бидистиллят деаэрировали, а титрование проводили в среде инертного газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ион двухвалентного кобальта образует с анионом глицилглицина (GG^-) комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2:



Для расчета констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования использовали программу РНМЕТР [24]. При расчете констант устойчивости комплексов в программе использован алгоритм итеративного поиска при заданных начальных приближениях констант минимума целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i, \quad (3)$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$ и $\text{pH}_{\text{расч}}$ – величина рН раствора, измеренная экспериментально и рассчитанная при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

В расчетной схеме программы РНМЕТР наряду с процессами образования изучаемых комплексов учитывали протекание процессов кислотно-основного взаимодействия глицилглицина, константы равновесий которых в водно-диметилсульфоксидном растворе приведены в [25], а также реакцию автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя, константы которой взяты из работы [26]. Введение в расчетную схему реакции образования гидроксокомплекса кобальта(II) с константой равновесия для водного раствора, взятой из [27], не изменяло значение критериальной функции программы РНМЕТР [24] и не влияло на значения рассчитываемых констант, что свидетельствовало об отсутствии процесса гидролиза кобальта(II). Погрешность определяемых значений констант равновесных процессов комплексообразования оценивали на основе статистической обработки результатов не менее трех параллельных опытов в каждой точке составов растворителя.

Полученные нами значения констант устойчивости моно- и бис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) для водного раствора находятся в хорошем соответствии с литературными данными [28–31].

В табл. 1 приведены логарифмы констант устойчивости моно- и бис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидном растворителе переменного состава. Данные показывают, что в водно-диметилсульфоксидных смесях рост устойчивости глицилгли-

цинатов кобальта(II) происходит в области низких концентраций ДМСО. При высоком содержании в растворе диметилсульфида его дальнейшее повышение не приводит к заметному изменению констант устойчивости. Схожий характер зависимости $\lg K_{уст}$ от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя наблюдается при комплексообразовании глицилглицинат-иона с ионами никеля(II) и меди(II) [21] (рис. 1).

Экстремальный с максимумом вид зависимости $\lg K_{уст} = f(X_{ДМСО})$ характерен для процессов комплексообразования ионов *d*-металлов с аминлигандами (аммиаком, этилендиамином [32]) и не наблюдается для процессов образования комплексов *d*-металлов с лигандами карбоксилатного типа, таких как ацетат- и глицинат-ионы, для которых изменение $\lg K_{уст}$ во всей области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя прямолинейно [21, 33–35]. При сходстве химической структуры глицинат- и глицилглицинат-ионов различие в характере изменения констант устойчивости их комплексов в водно-диметилсульфоксидных смесях обусловлено разным типом координации. Анион глицина образует комплексные частицы с ионами двухвалентных *d*-металлов через атомы азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [36]. Анион глицилглицина образует с ионами *d*-металлов комплексы посредством донорных атомов азота аминогруппы и кислорода пептидной группы [10, 37–41].

При сопоставлении устойчивости глицилглицинатов кобальта(II), никеля(II) [21] и меди(II) [21] можно заметить, что в водно-диметилсульфоксидных смесях соотношение констант устойчивости комплексных частиц соответствует ряду Ирвинга–Уильямса ($Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$). Изменение констант устойчивости глицилглицинатов этих металлов в смешанном растворителе происходит в той же последовательности: наибольший прирост $\lg K_{уст}$ в водно-диметилсульфоксидных растворах наблюдается для комплексов меди(II), наименьший – для комплексов кобальта(II) (рис. 1).

Незначительное увеличение устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) наблюдается также в водно-этанольных растворах [22] (рис. 2). В диапазоне составов смешанного растворителя $X_{EtOH} = 0.0–0.6$ мол. д. прирост $\lg K_1$ глицилглицинатов никеля(II) [13] и меди(II) [21] составляет 2.1 и 2.5 лог. единицы соответственно, для $[CoGG]^+$ прирост устойчивости равен 1.2 лог. единицы [22].

Анализ изменения устойчивости глицилглицината кобальта(II), исходя из сольватационного подхода [42], предполагает рассмотрение взаимосвязи изменения термодинамических характеристик реакции комплексообразования и пересольватации реагентов при переходе от воды к водно-

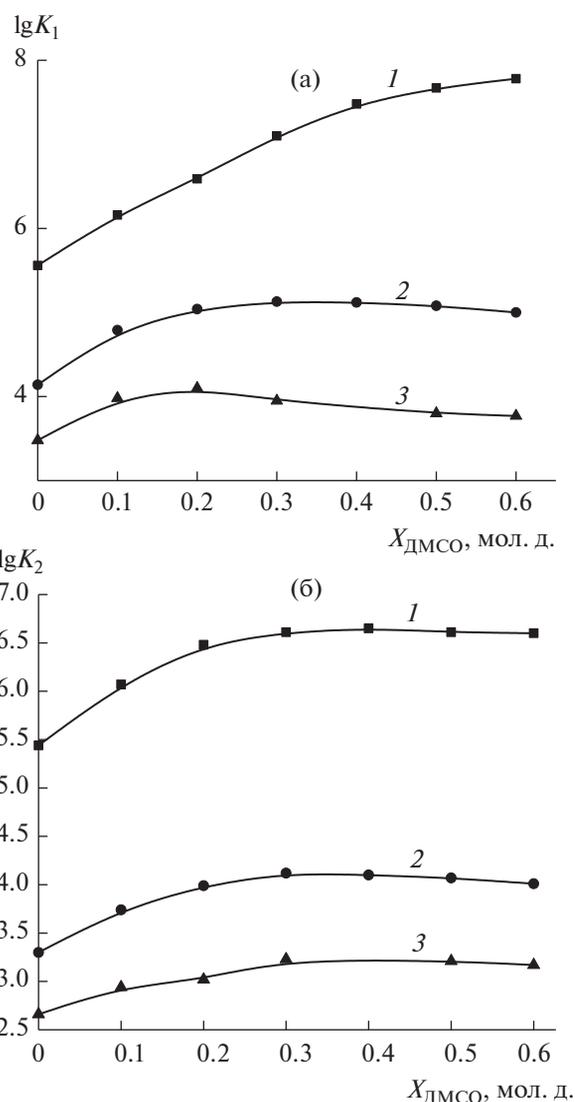


Рис. 1. Изменение констант устойчивости моноглицилглицинатных (а) и бис-глицилглицинатных (б) комплексов *d*-металлов ($T = 298$ К, $I = 0.1$ М ($NaClO_4$)): 1 – меди(II), 2 – никеля(II), 3 – кобальта(II).

диметилсульфоксидным смесям с использованием уравнения:

$$\Delta_{тр}G_{r1}^{\circ} = \Delta_{тр}G^{\circ}([CoGG]^+) - \Delta_{тр}G^{\circ}(Co^{2+}) - \Delta_{тр}G^{\circ}(GG^{-}). \quad (4)$$

Изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II) ($\Delta_{тр}G_{r1}^{\circ}$) при переносе из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{тр}G_{r1} = -2.303RT (\lg K_1^{w+s} - \lg K_1^w), \quad (5)$$

где $\lg K_1^w$ – логарифм константы устойчивости $[CoGG]^+$ в воде, $\lg K_1^{w+s}$ – в водно-диметилсульфоксидном растворителе.

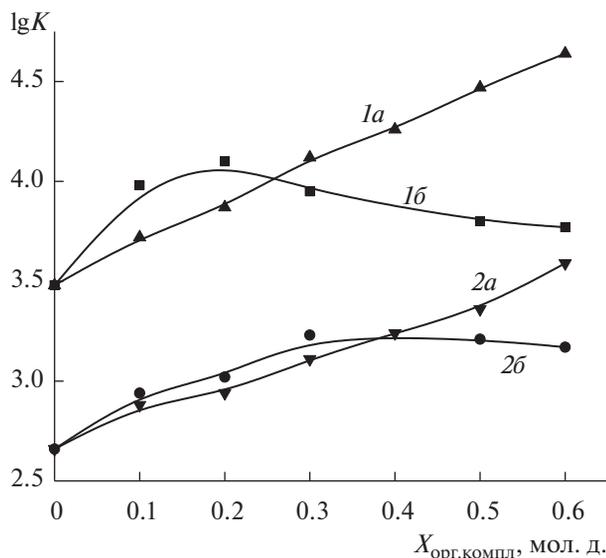


Рис. 2. Изменение констант устойчивости моноглицилглицинатных (1) и бис-глицилглицинатных (2) комплексов кобальта(II) ($T = 298 \text{ K}$, $I = 0.1 \text{ M}$ (NaClO_4)) в водных растворах этанола (а) и диметилсульфоксида (б).

Расчитанные по уравнению (5) значения $\Delta_{\text{tr}}G_{r1}$ при $I = 0.1 \text{ M}$ использовали в уравнении (4) как стандартные величины.

Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицилглицинат-иона в водно-диметилсульфоксидном растворителе приведены в работе [43].

Данные об изменении энергии Гиббса пересольватации в водно-диметилсульфоксидном растворителе иона Co^{2+} в доступной литературе нами не найдено. Однако сведения о растворимости хлорида кобальта(II) в смесях вода–ДМСО, приведенные в работе [44] для 298 K и диапазона составов водно-диметилсульфоксидного растворителя $0.0\text{--}1.0$ мол. д., позволили рассчитать величины ΔG° пересольватации CoCl_2 на основе уравнения:

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ = -2.303RT \lg C_{w+s}/C_w, \quad (6)$$

где C_{w+s} и C_w – растворимость CoCl_2 (моль/л) в водно-диметилсульфоксидном растворителе и в воде.

Размерность растворимости хлорида кобальта(II) моль/100 моль растворителя [44] пересчитана в единицы измерения моль/л растворителя с учетом плотности водно-диметилсульфоксидных

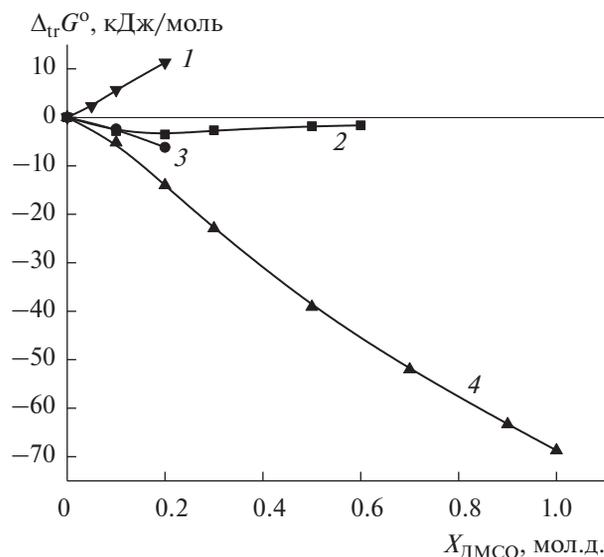


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакции образования моноглицилглицината кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидном растворе и пересольватации реагентов: 1 – $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{GG}^-)$, 2 – $\Delta_{\text{tr}}G_{r1}^\circ$, 3 – $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CoGG}]^+)$, 4 – $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Co}^{2+})$.

смесей [45]. Сделать пересчет данных [44] в молярную концентрацию не представляется возможным, поэтому в уравнении (6) допускали погрешность, используя величины C_{w+s} и C_w в единицах измерения моль/л растворителя. Полагаем, что при делении (C_{w+s}/C_w) эта погрешность в значительной мере нивелируется.

С использованием значений $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{CoCl}_2)$ и ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель, взятых из работы [46], делением на ионные составляющие были рассчитаны значения ΔG° пересольватации иона кобальта(II) в смесях воды с ДМСО. Полученные значения изменения энергии Гиббса пересольватации Co^{2+} в смесях вода–ДМСО (табл. 2) сопоставимы с ΔG° переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель ионов других двухвалентных d -металлов [47].

Как показывает рис. 3, значительное упрочнение сольватной оболочки иона кобальта(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях не способствует росту устойчивости его комплекса с глицилглицинат-ионом. Согласно [42], изменение энергии

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса пересольватации иона Co^{2+} в водно-диметилсульфоксидном растворителе, $T = 298 \text{ K}$

ДМСО, мол. д.	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Co}^{2+})$, кДж/моль	–5.2	–14.0	–22.9	–39.1	–52.0	–63.3	–68.7

Гиббса реакции комплексообразования в водно-органических растворах определяется двумя вкладками, а именно: сольватационным эффектом ионов ($\Delta_{tr}G^\circ([CoGG]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(Co^{2+})$) и сольватационным эффектом лиганда, в нашем случае глицилглицинат-иона ($\Delta_{tr}G^\circ(GG^-)$). В области малых концентраций ДМСО рост устойчивости глицилглицината кобальта(II) обусловлен значительным ослаблением сольватного состояния лиганда при незначительной компенсации разницы в изменении ΔG° пересольватации комплексного иона и иона кобальта(II) (рис. 3).

Установлено [42], что монотонный рост устойчивости комплексов во всей области составов смешанного растворителя наблюдается в тех случаях, когда увеличение содержания органического соразтворителя приводит к ослаблению сольватации лиганда, а различие в изменении сольватации центрального и комплексного ионов невелико. Такая ситуация реализуется, например, при образовании комплексов *d*-металлов с лигандами аминного [42] и карбоксилатного типа, в том числе с глицилглицинат-ионом, в растворителе вода–этанол [21]. В смесях с сильнокоординирующими растворителями, такими как диметилсульфоксид, изменение устойчивости комплексов с *d*-металлами зависит от действия двух сольватационных вкладов противоположной направленности. Ослабление сольватации лигандов способствует упрочнению их комплексов с ионами металлов, а стабилизация сольватной оболочки центрального иона в ДМСО дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования. В начальной области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя преобладает действие первого фактора, а при более высоком содержании ДМСО – второго. Такое соотношение сольватационных вкладов реагентов обуславливает экстремальный (с максимумом) характер зависимости констант устойчивости аминных комплексов *d*-металлов от состава растворителя вода–ДМСО [32, 42]. Можно полагать, что для глицилглицинатов кобальта(II), никеля(II) [21] и меди(II) [21] отсутствие роста $\lg K_{уст}$ при высоком содержании ДМСО в растворе также определяется тем, что положительный вклад в изменение устойчивости комплексной частицы от десольватации лиганда нивелируется значительным упрочнением сольватного состояния иона металла в данной области составов растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные об устойчивости глицилглицинатов кобальта(II) в водных растворах диметилсульфоксида могут быть использованы при разработке и оптимизации методик син-

теза пептидных комплексов с биометаллами. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса пересольватации иона Co^{2+} в водно-диметилсульфоксидном растворителе могут быть полезны при исследовании равновесных процессов в неводных средах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Результаты титрования при концентрации диметилсульфоксида в растворе $X_{ДМСО} = 0.0$ мол. д. и $X_{ДМСО} = 0.6$ мол. д.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлянд А., Ершов Ю., Книжник А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М.: Высш. школа, 2007. 560 с.
2. Di Natale C., De Benedictis I., De Benedictis A., Marsasco D. // *Antibiotics*. 2020. V 9. № 6. P. 337. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9060337>
3. Sun X., Sarteshnizi R.A., Boachie R.T. et al. // *Foods*. 2020. V. 9. № 10. P. 1402. <https://doi.org/10.3390/foods9101402>
4. Solomon E.I., Szilagyi R.K., Georg S.D.B., Basumallick L. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 419. <https://doi.org/10.1021/cr0206317>
5. Errante F., Ledwon P., Latajka R. et al. // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.572923>
6. Vilhena F.S., Felcman J., Szpoganicz B., Miranda F.S. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1127. № 5. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.073>
7. Patel R.N., Singh N., Shrivastava R.P. et al. // *J. Chem. Sci.* 2002. V. 114. № 2. P. 115. <https://doi.org/10.1007/BF02704304>
8. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. New York: Plenum Press, 1982. V. 5. P. 91. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6761-5>
9. Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 6. С. 26.
10. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 8. С. 1167. [Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 8. P. 1549. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080099> <https://doi.org/10.31857/S0044453720080099>
11. Timari S., Kallay C., Osz K. et al. // *Dalton Trans.* 2009. № 11. P. 1962. <https://doi.org/10.1039/B816498C>

12. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1382. [Gorboletova G.G., Metlyn A.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1540. <https://doi.org/10.1134/S0036024415090125> <https://doi.org/10.7868/S0044453715090125>
13. Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 21. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6020>
14. Кузнецова Е.Г., Рыжикова В.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И. // Вестн. трансплантологии и искусств. органов. 2016. Т. 18. № 2. С. 152. <https://doi.org/10.15825/1995-1191-2016-2-152-162>
15. Ledwon P., Errante F., Papini A.M. et al. // Chem. Biodiversity. 2021. V. 18. e2000833. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202000833>
16. Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепухин П.А. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. [Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1816. <https://doi.org/10.1134/S1070363219090147> <https://doi.org/10.1134/S0044460X19090142>
17. El-Shaffey H.M., Gross E.J., Hall Y.D., Ohata J. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 33. P. 12974. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06092>
18. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1208. [Malinina E.A., Avdeeva V.V., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1343. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090119> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090111>
19. Kuvshinova E.M., Vykova M.A., Vershinina I.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 4. P. 736. <https://doi.org/10.1134/S1070363219040169>
20. Monger J.L., Razinkov D., Bjornsson R., Suman S.G. // Molecules. 2021. V. 26, P. 5169. <https://doi.org/10.3390/molecules26175169>
21. Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027. [Isaeva V.A., Sharnin V.A., Grazhdan K.V., Kipyatkov K.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1350. <https://doi.org/10.1134/S0036024421060169> <https://doi.org/10.31857/S0044453721060169>
22. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 517. [Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 535. <https://doi.org/10.1134/S003602360040075> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040078>
23. Boraiei A., Ahmed I. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. № 6. P. 981. <https://doi.org/10.1081/SIM-120005616>
24. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
25. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А., Кузина Е.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881. [Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A., Kuzina E.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 10. P. 1752. <https://doi.org/10.1134/S003602441110013X>
26. Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M. // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 349. № 1-3. P. 367. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00191-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00191-8)
27. Bolzan J.A., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. 1962. V. 7. № 5. P. 589. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)85009-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)85009-9)
28. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113. [Palade D.M., Gannova Yu.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 106.]
29. Harris W.R., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 20. P. 6746. <https://doi.org/10.1021/ja00462a044>
30. Biester J., Ruoff P. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 24. P. 6517. <https://doi.org/10.1021/ja01533a047>
31. Петров Н.В., Набоков В.С., Жаданов Б.В. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2208.
32. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
33. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Щербина И.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
34. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
35. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
36. Shimazaki Y., Takani M., Yatauchi O. // Dalton Trans. 2009. V. 38. P. 7854. <https://doi.org/10.1039/B905871K>
37. Эйхгорн Г. Неорганическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Вольпина М.Е., Яцимирского К.Б. М.: Мир, 1978. 713 с.
38. Datta S.P., Rabin B.R. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1117.
39. Miller A., Matera-Witkiewicz A., Mikolaiczuk A. et al. // J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 13. P. 6971. <https://doi.org/10.3390/ijms22136971>
40. Koleva B.B., Zareva S., Kolev T., Spitteller M. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 22. P. 3534. <https://doi.org/10.1080/00958970802108817>
41. Constantino E., Rimola A., Sodupe M., Rodriguez-Santiago L. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 8883. <https://doi.org/10.1021/jp901179t>
42. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 44.
43. Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 1907. [Naumov V.V., Isaeva V.A., Kuzina E.N., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 12. P. 1773. <https://doi.org/10.1134/S0036024412120175>
44. Gorbunov A.O., Tsyru'nikov N.A., Tikhomirova A.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 4. P. 771. <https://doi.org/10.1134/S1070363216040022>
45. Рошковский Г.В., Овчинникова Р.А. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 8. С. 1858.
46. Muir D.M., Singh P., Kenna C.C., Senanayake G. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. № 11. P. 1573. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87043-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87043-4)
47. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819. <https://doi.org/10.1021/cr980144k>