ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 7, с. 1027–1035

__ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ _____

УДК 544.032.732:544.3.032.1:{54-386:[547.466.22+546.302]}

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ *d*-металлов с анионами глицина и глицилглицина в водно-органических растворителях

© 2021 г. В. А. Исаева^{*a*}, В. А. Шарнин^{*a*}, К. В. Граждан^{*a*,*}, К. А. Кипятков^{*a*}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: grakonst@gmail.com Поступила в редакцию 11.07.2020 г. После доработки 01.09.2020 г. Принята к публикации 14.09.2020 г.

Обобщены собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам реакций образования комплексных соединений ионов *d*-металлов с глицинат- и глицилглицинатионами в водно-органических растворителях. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в изменение устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов и тепловые эффекты реакций их образования при переходе из воды в водно-органические смеси. Установлено, что в водно-органических растворах при образовании пептидных комплексов *d*-металлов, в отличие от аминокислотных, сольватационный вклад лиганда в изменение термодинамических параметров реакции значительно превышает различие в изменении сольватного состояния комплексного и центрального ионов.

Ключевые слова: комплексообразование, глицинат-ион, глицилглицинат-ион, константа устойчивости, изменение энергии Гиббса, изменение энтальпии, водно-органический растворитель **DOI:** 10.31857/S0044453721060169

Комплексные соединения аминокислот и пептидов с ионами *d*-металлов представляют интерес с точки зрения их биологической активности и находят широкое применение в фармакологии и косметологии [1]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость комплексов, повышать эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ [2], оптимизировать условия синтеза комплексных соединений [3, 4]. Изучение связи между термодинамическими функциями процессов комплексообразования и сольватации частиц в водно-органических средах дает возможность прогнозировать термодинамические параметры реакций, протекающих в неводных и смешанных растворителях.

Большой объем экспериментальных данных, связанных с исследованиями реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами класса аминов, позволил выявить ряд закономерностей во влиянии растворителя на термодинамику этих процессов [5]. Показана применимость этих закономерностей к реакциям комплексообразования с участием заряженных лигандов, исходя из данных по константам устойчивости ацетатов и глицинатов *d*-металлов в водных растворах спиртов и диметилсульфоксида [6]. В настоящей работе обобщены собственные и литературные данные по устойчивости комплексных соединений *d*-металлов с глицинат-ионом и глицилглицинат-ионом и тепловым эффектам реакций их образования в различных водно-органических растворителях. Расширение круга рассматриваемых процессов комплексообразования, привлечение результатов термохимических исследований, сопоставление и анализ этих данных с учетом изменения термодинамических параметров пересольватации реагентов позволяют выявить особенности влияния растворителя на реакции образования комплексов с заряженными N-, O-донорными лигандами, содержащими пептидную группу.

Анион глицина (NH₂CH₂COO⁻) образует комплексные частицы с ионами двухвалентных *d*-металлов через атомы азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [7]. С ионом серебра(I), не склонным к хелатообразованию, более вероятно образование линейных комплексов посредством атома азота аминогруппы [8, 9]. Анион глицилглицина (NH₂CH₂CONHCH₂COO⁻) способен образовывать комплексы за счет наличия трех потенциально возможных центров координации: аминогруппы, карбоксилатной группы и пептидной группы. Установлено [9, 10], что с ионами *d*-металлов глицилглицинат-ион образует комплексы посредством донорных атомов азота аминогруппы и кислорода пептидной группы. Процесс комплексообразования глицилглицинат-иона с ионом меди(II) имеет особенность, связанную с протеканием реакции диссоциации пептидной группы, что приводит к образованию как нормальных, так и депротонированных глицилглицинатов меди(II) [10]. При образовании депротонированных комплексов меди(II) координация смещается с пептидного кислорода на пептидный азот [10].

В настоящей работе рассматриваются изменение устойчивости и тепловые эффекты реакций образования монолигандных комплексов *d*-металлов с глицинат-ионом и глицилглицинатионом, образованных без депротонирования пептидной группы. Константы устойчивости глицинатов меди(II), никеля(II) и серебра(I) в водных растворах этанола (EtOH), изопропанола (i-PrOH), ацетона (MeAc), диметилсульфоксида (DMSO) определены в работах [11-16], никеля(II), марганца(II), цинка(II) в водных смесях с метанолом (MeOH), диоксаном (DOX), ацетонитрилом (MeCN), диметилформамидом (DMF) в [17], серебра(I) в смеси вода-диоксан – в [18]. Константы устойчивости глицилглицинатов никеля(II), меди(II) в водных растворах этанола, ацетона, диметилсульфоксида приведены в [19-23], кобальта(II) в растворителе вода-ЕtOH в [24]. Тепловые эффекты реакций образования глицинатов никеля(II) и серебра(I) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах определены в работах [25-28], глицината меди(II) и глицилглицината никеля(II) в растворителе вода – DMSO – в [29, 30]. Изменение энергии Гиббса и изменение энтальпии пересольватации ионов металлов в водно-органических растворителях приводятся в работах [31-33]. Изменение энтальпии пересольватации в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом глицинат-иона взято из [26, 34], глицилглицинат-иона – из [35, 36]. Изменение энергии Гиббса переноса глицинат-иона и глицилглицинат-иона из воды в водно-спиртовые смеси приведено в [37, 38], водно-диметилсульфоксидные смеси – в [39, 40]. Для глицинатов никеля(II) и серебра(I) константы устойчивости в воде и смесях воды с ацетоном и диметилсульфоксидом получены при T = 298 Kи ионной силе растворов $\mu = 0.3$ (NaClO₄), в прочих случаях константы определены при T = 298 К и $\mu = 0.1$ (NaClO₄). Тепловые эффекты рассматриваемых реакций комплексообразования определены при T = 298 K, для глицинатов Ag(I) и Ni(II) в растворителе вода-диметилсульфоксид при $\mu =$ = 0.3 (NaClO₄), в прочих случаях при $\mu = 0.1$ (NaClO₄). Значения $\Delta_{tr}G_r$ и $\Delta_{tr}H_r$, отнесенные к указанным условиям, при оценке сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамических параметров реакций комплексообразования использовали наряду со стандартными значениями ΔG° и ΔH° переноса реагентов из воды в водно-органические растворители.

Анионы глицина (G⁻) и глицилглицина (GG⁻) в водных растворах образуют с ионами переходных металлов комплексные частицы с достаточно высокой константой устойчивости (рис. 1, 2), что характерно для комплексов с аммиаком и алифатическими N-донорными лигандами [41–43 и др.]. При переходе от воды к водно-органическим смесям прирост устойчивости аминокомплексов, как правило, не превышает 1 лог. единиц [41–43 и др.]. Рост устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов в водно-органических растворах (рис. 1, 2) значительно выше и соизмерим с изменением устойчивости комплексов с ацетат-ионом [44, 45 и др.].

В водных растворах соотношение констант устойчивости комплексов двухзарядных ионов с глицинат-ионом, либо с глицилглицинат-ионом соответствует ряду Ирвинга-Вильямса: Мп²⁺ < $< Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Природа органического сорастворителя оказывает дифференцирующее действие на устойчивость комплексных соединений, но соотношение констант устойчивости как глишинатов. так и глишилглишинатов *d*-металлов в соответствующих водно-органических смесях при любой концентрации органического сорастворителя сохраняется по ряду Ирвинга-Вильямса (рис. 1, 2). Устойчивость глицината Ag⁺ занимает промежуточное положение между глицинатами марганца(II) и никеля(II) как в водных, так и в водно-органических растворах (рис. 1).

Изменение констант устойчивости комплексов *d*-металлов с лигандами аминного типа [43], ацетат- [44, 45], глицинат- (рис. 1) и глицилглицинат- (рис. 2) ионами в большинстве случаев описывается монотонно возрастающими зависимостями lg $K = f(X_{\text{орг.комп}})$. В смесях воды с сильнокоординирующими растворителями (например, диметилсульфоксидом) для комплексов с аммиаком и этилендиамином зависимости $\lg K =$ $= f(X_{\text{орг.комп}})$ носят экстремальный с максимумом характер [5, 41, 42]. Для глицинатов двухзарядных переходных металлов (рис. 1), так же как ацетатов [45], изменение lg К практически во всей области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя прямолинейно. Для комплексов, в которых отсутствует координация по карбоксилатной группе, а именно глицилглицинатах никеля(II) и меди(II), глицинатах Ag(I), так же как для аминных комплексов, наибольший прирост констант устойчивости наблюдается в области низких концентраций диметилсульфоксида в растворе, при высоком содержании DMSO устойчивость глицилглицината меди(II) и глицината серебра(I)



Рис. 1. Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость глицинатных комплексов Cu^{2+} и Ni²⁺ (a), Zn²⁺ и Mn²⁺ (б), Ag⁺ (в).

растет незначительно, а в случае глицилглицината никеля(II) даже несколько снижается (рис. 1, 2). В работе [6] было показано, что такое разнообра-



Рис. 2. Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость глицилглицинатных комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

зие характера зависимостей констант устойчивости координационных соединений от состава водно-органического растворителя определяется динамикой сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций.

Используя значения констант устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов переходных металлов в водных (K_w) и водно-органических (K_{w+s}) растворах [11–24], рассчитали изменение энергии Гиббса реакций при переходе от воды к ее смесям с органическим сорастворителем:

$$\Delta_{\rm tr}G_{\rm r}^{\circ} = -RT\left(\ln K_{\rm w+s} - \ln K_{\rm w}\right).$$

Как показывает рис. 3, вклад от изменения сольватного состояния иона-комплексообразователя ($\Delta_{tr}G^{\circ}(Me^{n+})$) в изменение устойчивости комплексов в водно-органических смесях может быть различен в зависимости от природы металла и растворителя. Перенос лигандов (глицинат- и глицилглицинат-ионов) из воды в смешанные растворители независимо от типа органического компонента характеризуется положительной величиной $\Delta_{tr}G^{\circ}(L^{-})$ (рис. 3) и способствует росту отрицательного значения $\Delta_{tr}G^{\circ}$ реакций комплексообразования:

$$\Delta_{\rm tr}G_{\rm r}^{\circ} = \Delta_{\rm tr}G_{\rm MeL}^{\circ} - \Delta_{\rm tr}G_{\rm Me}^{\circ} - \Delta_{\rm tr}G_{\rm L}^{\circ}.$$

Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицинат- и глицилглицинат-ионов в соответствующих растворителях близки между собой, сопоставимы с $\Delta_{tr}G^{\circ}$ ацетат-иона [46] и существенно превышают ΔG° переноса аминов (аммиака, этилендиамина [5, 6]). Значительное ослабление сольватации лигандов карбоксилат-



Рис. 3. Влияние состава растворителей H_2O –DMSO (a, б), H_2O –EtOH (в, г), H_2O –MeOH (д), H_2O –iPrOH (е) на изменение энергии Гиббса пересольватации реагентов (Me, L) и реакций образования (r(MeL)) глицинатных (а, в, д, е) и глицилглицинатных (б, г) комплексов *d*-металлов ($\Delta_{tr}G^{\circ}_{r([MeL])}$).

Рис. 4. Влияние состава растворителей H_2O –DMSO (а), H_2O –EtOH (б) на изменение энтальпии пересольватации реагентов (Me, L) и реакций образования (r(MeL)) глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов.

ного типа с увеличением концентрации в растворе органического сорастворителя в целом определяет заметный рост устойчивости их комплексов с ионами переходных металлов.

Установлено [5, 6], что монотонный рост устойчивости комплексов во всей области составов смешанного растворителя наблюдается в тех случаях, когда увеличение содержания органического сорастворителя 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 типа, ацетат-ионом [5, 6], а также с глицинат- и глицилглицинат-ионами, в водно-спиртовых растворах (рис. 3). 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 ДМSO дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования. Преобладание первого фактора в начальной области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя, а при более высоком содержании DMSO - второго. обусловливает экстремальный (с максимумом) характер зависимости от состава растворителя вода-DMSO констант устойчивости комплексов *d*-металлов с аминами [5, 6]. Можно полагать, что аналогичные факторы обусловливают характер изменения устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворах глицилглицинатных комплексов *d*-металлов (рис. 3).

Термохимическое изучение реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с глицинат- и глицилглицинат-ионами показало, что протекание данных процессов в водном растворе характеризуется высоким экзо-эффектом ($\Delta H_r = -17.6$ [28], -24.6 [29], -18.3 [26] и -16.7 кДж/моль [30] для комплексов [AgG], [CuG]⁺, [NiG]⁺ и [NiGG]⁺ соответственно ($\mu = 0.1$ М)), сопоставимым с изменением энтальпии образования аммиачных комплексов ($\Delta H_r = -16.2$ [47] и -19.6 кДж/моль [48] для [NiNH₃]²⁺ и [CuNH₃]²⁺ соответственно ($\mu = 0.1$ М)).

При переходе к водно-органическим растворителям наблюдается увеличение экзотермичности реакций образования глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов (рис. 4). Изменение ΔH° сольватации ионов металлов в большинстве случаев не способствует росту экзотермичности реакций при переходе от воды к смешанным растворителям. Изменение энтальпии пересольватации глицинат- и глицилглицинат-ионов положительно во всей области составов водно-органических растворителей, в значительной мере определяет рост экзо-эффекта реакций комплексообразования (рис. 4), но в большей или меньшей степени компенсируется различиями в сольватации комплексного и центрального ионов:

$$\Delta_{\rm tr} H_{\rm r}^{\circ} = \Delta_{\rm tr} H_{\rm MeL}^{\circ} - \Delta_{\rm tr} H_{\rm Me}^{\circ} - \Delta_{\rm tr} H_{\rm L}^{\circ}$$

Как показывают представленные на рис. 3 и 4 зависимости, рост в водно-органических растворителях отрицательных значений $\Delta_{tr}G^{\circ}$ и $\Delta_{tr}H^{\circ}$ реакций комплексообразования с глицинат- и глицилглицинат-ионами не превышает изменения

Реакция	Растворитель	$\alpha_{\rm dif} = \frac{\Delta_{\rm tr} G_{\rm r}^{\circ}}{\Delta_{\rm tr} G_{\rm L}^{\circ}} + 1$	$\alpha_{\rm dif} = \frac{\Delta_{\rm tr} H_{\rm r}^{\circ}}{\Delta_{\rm tr} H_{\rm L}^{\circ}} + 1$
$Ni^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [NiG]^{+}$	H ₂ O – EtOH	0.7 (0.4)	0.7 (0.5)
$Ni^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [NiG]^{+}$	$H_2O - MeOH$	0.7 (0.4)	_
$Ni^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [NiG]^{+}$	$H_2O - DMSO$	0.8 (0.4)	0.8 (0.8)
$Ni^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [NiG]^{+}$	$H_2O - iPrOH$	0.6 (0.4)	—
$Cu^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [CuG]^{+}$	$H_2O - EtOH$	0.7 (0.4)	0.7 (0.7)
$Cu^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [CuG]^{+}$	$H_2O - DMSO$	0.7 (0.4)	—
$Mn^{2+} + G^- \rightleftharpoons [MnG]^+$	$H_2O - MeOH$	0.7 (0.4)	—
$Zn^{2+} + G^{-} \rightleftharpoons [ZnG]^{+}$	$H_2O - MeOH$	0.7 (0.4)	_
$Ag^+ + G^- \rightleftharpoons [AgG]$	$H_2O - EtOH$	0.6 (0.4)	0.8 (0.2)
$Ag^+ + G^- \rightleftharpoons [AgG]$	$H_2O - iPrOH$	0.6 (0.4)	—
$Ag^+ + G^- \rightleftharpoons [AgG]$	$H_2O - DMSO$	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)
$Ni^{2+} + GG^{-} \rightleftharpoons [NiGG]^{+}$	$H_2O - EtOH$	0.4 (0.3)	—
$Ni^{2+} + GG^{-} \rightleftharpoons [NiGG]^{+}$	$H_2O - DMSO$	0.5 (0.2)	0.5 (0.5)
$Cu^{2+} + GG^{-} \rightleftharpoons [CuGG]^{+}$	$H_2O - EtOH$	0.3 (0.3)	—
$Cu^{2+} + GG^{-} \rightleftharpoons [CuGG]^{+}$	$H_2O - DMSO$	0.5 (0.2)	_
$\mathrm{Co}^{2^+} + \mathrm{G}\mathrm{G}^- \rightleftharpoons [\mathrm{Co}\mathrm{G}\mathrm{G}]^+$	$H_2O - EtOH$	0.6 (0.3)	_

Таблица 1. Значения коэффициентов различий для реакций образования комплексов *d*-металлов с глицинатионом и глицилглицинат-ионом в водно-органических растворах

Примечание. Расчет при максимальной концентрации органического сорастворителя в растворе (X^{max}, мол. доли, указана в скобках), для которой известны термодинамические параметры пересольватации лиганда.

соответствующих термодинамических параметров пересольватации лигандов, что соответствует закономерностям, установленным для аминных и ацетатных комплексов *d*-металлов [5, 6].

В работе [6] показано, что термодинамические характеристики реакции комплексообразования $(\Delta_{\rm tr} Y^{\circ} = \Delta_{\rm tr} G^{\circ}, \Delta_{\rm tr} H^{\circ})$ можно представить в виде функции двух переменных, а именно коэффициента различий ($\alpha_{\rm dif}$) и изменения термодинамического состояния лиганда:

$$\Delta_{\rm tr} Y_{\rm r}^{\circ} = (\alpha_{\rm dif} - 1) \Delta_{\rm tr} Y_{\rm L}^{\circ}.$$

Это соотношение позволяет по изменению сольватного состояния лиганда прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений и энтальпии реакции их образования при замене одного растворителя на другой [6]. Показано [5, 6], что величина коэффициента различий зависит от природы лиганда и центрального иона и сохраняет постоянное значение во всем лиапазоне составов водно-органического растворителя. Для процессов образования комплексов ионов d-металлов с аммиаком и алифатическими аминами величина α_{dif} изменяется в диапазоне 0.0-0.6 [5, 6], для реакций комплексообразования с ацетат-ионом α_{dif} лежит в диапазоне 0.6–0.8 [5, 6]. Расчет коэффициента различий для процессов комплексообразования глицинат-иона с ионами никеля(II), меди(II), марганца(II), шинка(II), серебра(I) показал (табл. 1) соответствие указанному для ацетатных комплексов диапазону значений α_{dif} . Был сделан вывод [5, 6], что диапазон значений $\alpha_{dif} = 0.6 - 0.8$, применим для лигандов карбоксилатного типа. Однако рассмотрение процессов комплексообразования глицилглицинат-иона с ионами Ni(II), Cu(II), Co(II) показывает, что соотношение изменения энергии Гиббса реакций и пересольватации лиганда в водноорганических растворах определяется значением $\alpha_{dif} \le 0.6$ (табл. 1). Коэффициент различий, рассчитанный через изменение энтальпии реакции образования глицилглицината никеля(II) в воднодиметилсульфоксидном растворе и изменение энтальпии пересольватации глицилглицинат-иона, также характеризуется величиной ниже диапазона значений, установленного для ацетатных [5, 6] и глицинатных комплексов (табл. 1).

Было рассчитано значение α_{dif} для процесса образования комплекса меди(II) с диглицилглицинат ионом (GGG⁻) в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворах. Значения ΔG этой реакции взяты из работ [49, 50]. Изменение энергии Гиббса пересольватации диглицилглицинат-иона в водно-этанольных смесях рассчитали, используя данные по растворимости диглицилглицина [51], значения $\Delta_{tr}G^{\circ}$ протона

[31], ΔG_r диссоциации диглицилглицина [52] в метров реа позволило пересольватации диглицилглицинат-иона в вод-

пересольватации диглицилглицинат-иона в водно-диметилсульфоксидных смесях рассчитали, исходя из значений $\Delta_{tr}G^{\circ}$ диглицилглицина [53], $\Delta_{tr}G^{\circ}$ протона [31], ΔG_{r} диссоциации диглицилглицина [50] в данном растворителе.

Результаты расчетов показали. что значение α_{dif} для реакции образования комплекса меди(II) с диглицилглицинат-ионом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида составляет 0.5 и 0.6 соответственно. Полагаем, что для глицилглицинатных, а также диглицилглицинатных комплексов *d*-металлов является общим диапазон значений $\alpha_{dif} = 0.3 - 0.6$. Можно отметить, что в отличие от аминных комплексов [5, 6], для глицинатных и глицилглицинатных комплексов наблюдается совпадение (табл. 1) значений α_{dif}, pacсчитанных через изменение энергии Гиббса и энтальпийные характеристики реакций И сольватации лигандов.

В работе [6] на основе сопоставления значений α_{dif} для процессов образования аминных, ацетатных и некоторых глицинатных комплексов сделан вывод о том, что увеличение коэффициента различий, а, следовательно, и увеличение различия в изменении сольватации центрального и комплексного ионов, происходит при переходе от нейтральных лигандов к заряженным и при vвеличении размеров лиганда. Результаты данной работы показывают, что для заряженных N-Oдонорных лигандов, образующих комплексы посредством атомов амино- и пептидной групп, диапазон значений коэффициентов различий соответствует установленным для комплексов с нейтральными лигандами аминного типа. Не происходит и увеличения значений α_{dif} при образовании комплексов в ряду [MeG]⁻-[MeGG]⁻-[MeGGG]⁻. При переходе от глицинатных к глицилглицинатным комплексам удаленность карбоксилатной группы и ее неучастие в координации приводят к уменьшению коэффициента различий до значений, соответствующих аминным комплексам. В пептидных комплексах с увеличением длины лиганда величина α_{dif} практически не изменяется, вероятно, в виду того, что в глицилглицинатных и диглицилглицинатных комплексах тип координации одинаков.

Таким образом, на примере образования глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов, показана применимость общих закономерностей в изменении термодинамических параметров реакций в водно-органических растворах, установленных для аминных и ацетатных комплексов. Выявлены различия в долевом вкладе пересольватации глицинат- и глицилглицинат-иона в изменение термодинамических параметров реакций в смешанных растворителях, что позволило расширить возможности сольватационного подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования с лигандами, имеющими пептидную группу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Комов В.П., Шведова В.Н.* Биохимия: учеб. для вузов. М.: Дрофа, 2004. 638 с.
- 2. Кузнецова Е.Г., Рыжикова В.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И. // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2016. Т. 18. № 2. С. 152. https://doi.org/10.15825/1995-1191-2016-2-152-162
- 3. *Гуля А.П., Граур В.О., Чумаков Ю.М. и др. //* Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 143. https://doi.org/10.31857/S0044460X20010187
- 4. Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепухин П.А. // Там же. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. Ткacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. Р. 1816. https://doi.org/10.1134/S1070363219090147
- 5. Шарнин В.А. // Там же. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421. Sharnin V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 9. P. 1368.
- 6. *Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 44.
- Shimazaki Y., Takani M., Yamauchi O. // Dalton Trans. 2009. V. 38. P. 7854. https://doi.org/10.1039/B905871K
- Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. № 5. P. 1029. https://doi.org/10.1351/pac199365051029
- 9. Эйхгорн Г. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1978. 713 с.
- Datta S.P., Rabin B.R. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1117. https://doi.org/10.1039/TF9565201117
- 11. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорган химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1224.
- 12. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
- 13. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1999. Т. 25. № 12. С. 912; Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. № 12. Р. 852.
- 14. Исаева В.А., Шарнин В.А., Ганичева Н.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1330. Isaeva V.A., Sharnin V.A., Ganicheva N.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. V. 77. № 7. Р. 1194.
- Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 8. С. 631. Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Z.F., Sharnin V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 8. Р. 624. https://doi.org/10.1134/S1070328408080113
- Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Журн. неорган химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1243. *Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Z.F., Sharnin V.A. //* Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 7. Р. 1165. https://doi.org/10.1134/S0036023607070315

- 17. *Mui K.-K., McBryde W.A.E., Nieboer E. //* Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 10. P. 1821. https://doi.org/10.1139/v74-261
- Ishiguro S., Suzuki H., Zama M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. № 8. P. 2599. https://doi.org/10.1246/bcsj.59.2599
- Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 11. С. 878; Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. P. 868. https://doi.org/10.1134/S107032840911013X
- Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. неорган химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. Р. 1139. https://doi.org/10.1134/S0036023611070199
- Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1160. Naumov V.V., Isaeva V.A., Kovaleva Y.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 7. Р. 1135. https://doi.org/10.1134/S0036024413070224
- Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 8. С. 1164. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov К.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 8. Р. 1460. https://doi.org/10.1134/S0036024419080107
- Исаева В.А., Молчанов А.С., Килятков К.А., Шарнин В.А. // Там же.2020. Т. 94. № 2. С. 182. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov К.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 2. Р. 182. https://doi.org/10.31857/S0044453720020132
- 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., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 535. https://doi.org/10.1134/S0036023620040075
- Леденков С.Ф., Шорманов В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1769. Ledenkov S.F., Shormanov V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1996. V. 70. № 10. Р. 1642.
- 26. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Там же. 2010. Т. 84. № 2. С. 205. *Mikheev S.V., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 2. P. 153. https://doi.org/10.1134/S0036024410020019
- Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. № 3. P. 1457. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2127-z
- Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 59. Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Repkin G.I., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 1. Р. 53. https://doi.org/10.1134/S0036024412010104
- Михеев С.В., Спичко А.В., Шарнин В.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 2. С. 272. Mikheev S.V., Spichko A.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 2. P. 215. https://doi.org/10.1134/S0036024412010220

- Наумов В.В., Ковалева Ю.А., Исаева В.А. и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 6. С. 969. Naumov V.V., Kovaleva Y.A., Isaeva V.A., Usacheva T.R., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 6. Р. 932. https://doi.org/10.1134/S0036024414060193
- Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000.
 V. 100. № 3. P. 819. https://doi.org/10.1021/cr980144k
- Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Ibid. 2002.
 V. 102. № 8. P. 2773. https://doi.org/10.1021/cr010031s
- 33. *Невский А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
- 34. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1521; Shormanov V.A., Sharnin V.A., Ledenkov S.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1996. V. 70. № 8. Р. 1418.
- Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Там же. 2016. Т. 90. № 5. С. 721. Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 5. Р. 973. https://doi.org/10.1134/S0036024416050162
- 36. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Там же. 2014. Т. 88. № 3. С. 443; *Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 3. P. 433. https://doi.org/10.1134/S0036024414030194
- Dey B.P., Lahiri S.C. // Indian J. Chem. 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
- Исаева В.А., Молчанов А.С., Килятков К.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 16. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 1. Р. 16. https://doi.org/10.31857/S0044453720010100
- 39. Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2010. Т. 84. № 2. С. 385. Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 2. Р. 329. https://doi.org/10.1134/S0036024410020299
- 40. Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А. // Там же. 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. Р. 1773. https://doi.org/10.1134/S0036024412120175
- Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
- 42. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
- 43. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1985. Т. 11. № 5. С. 666.
- 44. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2182. Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72. № 12. Р. 1985.
- 45. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Щербина И.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149; Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A., Shcherbina I.V. // Russ. J. Coord. Chem. 1998. V. 24. № 2. Р. 139.
- 46. Wells C.F. // Advances in Chemistry. 1979. V. 177. P. 53. https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch005

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 7 2021

- 47. Шарнин В.А., Шорманов В.А., Марков В.Н., Крестов Г.А. // Коорд. химия. 1985. Т. 11. № 6. С. 778.
- 48. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1709. *Mikheev S.V., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 9. P. 1502.
- 49. Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Хренова Т.М., Шарнин B.A. // Там же. 2017. Т. 91. № 7. С. 1161; Pham Thi L., Usacheva T.R., Khrenova T.M., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 7. Р. 1235. https://doi.org/10.1134/S003602441707010X
- 50. Usacheva T.R., Pham Thi L., Kuzmina K.I., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 1. P. 471. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6207-6

- 51. Jie Lu, Xiu-Juan Wang, Xia Yang, Chi-Bun Ching // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 5. P. 1593. https://doi.org/10.1021/je0600754
- 52. Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Тукумова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 216; Pham Tkhi L., Usacheva T.R., Tukumova N.V., Koryshev N.E., Khrenova T.M., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 2. Р. 344. https://doi.org/10.1134/S0036024416020138
- 53. Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Лан Фам Тхи и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 7-8. С. 1176; Usacheva T.R., Kuzmina K.I., Lan Pham Tkhi, Kuzmina I.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 8. P. 1357.

https://doi.org/10.1134/S0036024414080305