

УДК 544.353.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХЕЛАТНОГО ЭФФЕКТА ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ИОНОВ *d*-МЕТАЛЛОВ С АМИНАМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. В. А. Шарнин^{а,*}, Т. Р. Усачева^а

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

*e-mail: sharnisuct.ru

Поступила в редакцию 20.10.2021 г.

После доработки 20.10.2021 г.

Принята к публикации 25.10.2021 г.

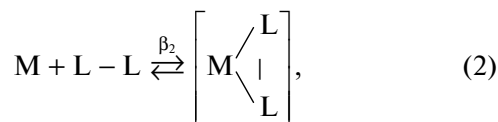
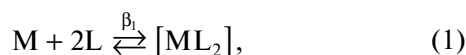
На примере реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с аминами рассмотрены некоторые термодинамические вопросы хелатообразования в бинарных смесях водно-органических и неводных растворителей. Обобщение собственных и литературных данных проведено на основании сольватационного подхода, основанного на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов. Показано, что хелатный эффект, как один из “нехимических” факторов стабилизации комплексов в растворах существенно зависит от природы и состава растворителя. Установлено, что при переходе от воды к водно-органическим растворителям изменение сольватного состояния реагентов приводит к существенному изменению роли энтальпийного и энтропийного вкладов в равновесие хелатообразования с диаминами, способствует появлению хелатного эффекта в комплексах серебра (I) с 2,2'-дипиридилем. В бинарных смесях неводных растворителей энтропийному вкладу также принадлежит определяющая роль в изменении величины хелатного эффекта при комплексообразовании ионов *d*-металлов с ароматическими аминами. Сделан вывод о неэнергетических причинах смещения равновесия хелатообразования в неводных средах.

Ключевые слова: термодинамика, комплексообразование, растворы, хелатный эффект, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, влияние растворителя

DOI: 10.31857/S0044453722040288

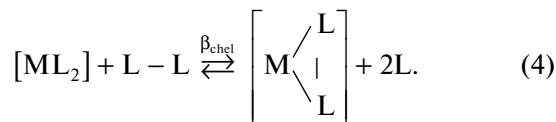
В данной работе при анализе результатов исследования использован сольватационно-термодинамический подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов, в развитие которого большой вклад внесли работы Г.А. Крестова и его учеников [1, 2].

Хелатный, полихелатный и макроциклический эффекты относятся к нехимическим факторам стабилизации комплексов в растворе [3]. Понятие хелатного эффекта было сформулировано Шварценбахом и заключается в повышении устойчивости комплекса при взаимодействии иона металла с бидентатным лигандом по сравнению с устойчивостью комплекса, образованного ионом металла с двумя монодентатными лигандами, имеющими те же донорные атомы [4]. Количественно хелатный эффект определяется разностью логарифмов констант реакций:



$$\lg \beta_{\text{chel}} = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 \quad (3)$$

или, что то же самое, логарифмом константы равновесия хелатообразования:



На основании этого причины повышения устойчивости хелата обычно рассматриваются, исходя из анализа изменения энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса реакции (4). Считается установленным [4–6], что в водных растворах наибольший вклад в хелатный эффект вносит энтропийная составляющая; во многих случаях она не только определяет величину эффекта, но и компенсирует эндотермичность образования хелатных циклов. Вклад в энтропию

хелатообразования вносят несколько слагаемых, которые зависят больше от природы лигандов, чем центральных ионов. Например, установлено [5], что величина энтропии равновесия (4) с одним и тем же лигандом изменяется при переходе от металла к металлу не более чем на 3–4 единицы от среднего значения.

Энтальпийные слагаемые хелатного эффекта характеризуют изменения в энергии связи металл–лиганд и могут как препятствовать (для комплексов цинка (II) и кадмия (II) [7]), так и вносить дополнительный вклад в увеличение устойчивости хелатных соединений (для комплексов никеля (II) и меди (II) при образовании пятичленных хелатных циклов через донорные атомы азота [5]).

Известно, что величина хелатного эффекта зависит от размера хелатного цикла [8], природы лиганда и пространственной организации его донорных атомов, которая, в свою очередь, зависит от природы координирующего центра [5]. В связи с последним обстоятельством не наблюдается выигрыша энергии при образовании хелатных комплексов Ag^+ и Cu^+ , а для двухзарядных ионов способность образовывать циклы уменьшается в порядке $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

В ряде работ (например, [9]) отмечается, что величина хелатного эффекта зависит от выбора модельного соединения. Обычно при расчете хелатного эффекта в этилендиаминовых комплексах сравнивают термодинамические параметры реакций координации с аммиаком и диамином. Более строгий подход требует использования в качестве модельного соединения метиламиновых комплексов, данные об устойчивости которых не всегда доступны.

Для выяснения этого вопроса Спайк и Перри [7] определили устойчивость комплексов кадмия (II) с NH_3 , метиламином (MeNH_2) и этилендиамином (En) при различных температурах и рассчитали энтальпию и энтропию комплексообразования. Оказалось, что термодинамические параметры для реакций образования бис-аммиачных и бис-метиламиновых комплексов практически идентичны, в то время как для аналогичных тетракомплексов они заметно различаются. Авторы отмечают, что подобная тенденция наблюдалась и в ряде других описанных в литературе случаев. Следовательно, корректные значения термодинамических характеристик хелатного эффекта можно получить при использовании аммиачных комплексов вместо метиламиновых лишь на первой ступени хелатообразования. При

координации четырех и более лигандов их взаимное влияние во внутренней сфере комплекса становится существенным и отличается для аммиака и метиламина.

Существует мнение [10, 11], что хелатный эффект – это результат асимметрии стандартных состояний. Впервые такое предположение выдвинул Адамсон, отметивший, что концентрации реагирующих частиц выражаются в моль/л, в то время как концентрация растворителя – в мольных долях, и к тому же он не фигурирует в уравнениях, описывающих константы равновесия. Расчеты показали, что если константы устойчивости выразить в шкале мольных долей, экстрастабильность хелатных комплексов цинка (II) и кадмия (II) исчезает, а меди (II), никеля (II) и кобальта (II) уменьшается. Поэтому при обсуждении влияния растворителя на смещение равновесий хелатообразования мы используем молярную шкалу концентраций ($\lg \beta_{\text{chel,c}}^\circ$), а также для сравнения приводим значения термодинамических параметров этих реакций в шкале мольных долей ($\lg \beta_{\text{chel,N}}^\circ$).

Переход от воды к водно-органическим растворителям влияет на смещение равновесия хелатообразования за счет изменения сольватационных составляющих энтальпийного и энтропийного вкладов. В последнее время публикации на эту тему встречаются крайне редко. В настоящей работе используются результаты наших исследований по этому вопросу [12–19], дополненные данными по термодинамике образования аминных комплексов никеля (II) в водных растворах диметилацетамида и этанола [1]. Обобщение собственных и литературных данных проведено на основании сольватационного подхода, в развитие которого большой вклад внесли работы Г.А. Крестова и его учеников [1, 2, 20, 21].

При комплексообразовании никеля (II) с диаминами установлено, что в молярной шкале концентраций хелатный эффект увеличивается в водных растворах этанола и диметилацетамида, и мало изменяется в смесях воды с ацетоном и ДМСО. Изменение шкалы концентраций не вносит существенных коррективов в эти тенденции (табл. 1).

Аналогичную роль играют указанные растворители в реакциях хелатообразования с участием ионов меди (II), серебра (I) и кадмия (II) (табл. 2). При этом в системе вода–этанол зависимости $\lg \beta_{\text{chel,c}}^\circ = f(X_{\text{EtOH}})$ для ионов Cu^{2+} и Ag^+ проходят через минимум, а влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя проявляется сильнее. Можно полагать, что так проявляются особенности строения комплексных ионов этих металлов в их сольватационных вкладах в смещение равновесий хелатообразования.

Таблица 1. Влияние водно-органических растворителей на термодинамику равновесия (5)

X_2 , мол. доли	$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	$-\Delta_{\text{chel}}G_{\text{c}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{chel}}H_{\text{c}}^{\circ}$, кДж/моль	$T\Delta_{\text{chel}}S_{\text{c}}^{\circ}$, кДж/моль
H ₂ O–DMSO					
0.00	2.5	0.8	14.5	5.2	9.3
0.05	2.6	0.9	15.1	3.4	11.7
0.10	2.8	1.2	15.7	2.9	12.8
0.30	2.7	1.2	15.5	1.3	14.2
0.40	2.6	1.2	14.7	1.0	13.7
0.50	2.7	1.3	14.6	0.2	14.4
0.70	2.6	1.3	14.7	–0.8	15.5
0.90	2.6	1.4	14.9	0.6	14.3
H ₂ O–EtOH					
0.10	2.8	1.1	16.0	10.5	5.5
0.20	3.0	1.4	17.1	12.2	4.9
0.30	3.2	1.7	18.3	3.0	15.3
0.40	3.5	2.0	20.0	–1.0	21.0
0.50	3.6	2.2	20.0	1.3	18.7
0.60	3.9	2.5	22.2	9.8	12.4
H ₂ O–MeAc					
0.05	2.1	0.4	11.8	2.7	9.1
0.10	2.1	0.5	12.0	0.8	11.2
0.20	1.9	0.4	10.8	–1.6	12.4
0.30	1.8	0.4	10.5	1.8	8.7
0.40	1.7	0.3	10.0	8.4	1.6
H ₂ O–DMA					
0.10	2.7	1.1	15.4	5.8	7.6
0.20	3.1	1.5	17.5	10.0	7.5
0.40	3.1	1.7	17.8	–	–
0.60	3.8	2.5	21.7	5.0	16.7
0.80	4.0	2.8	22.8	7.0	15.8

Как видно из рис. 1б, увеличение хелатного эффекта при образовании этилендиаминовых комплексов меди (II) в водных растворах DMSO обусловлено уменьшением энергии Гиббса переноса хелатного комплекса по сравнению с его аналогом, образованным двумя монодентатными лигандами. В реакциях с ионом никеля (II) эти различия в значительной степени компенсирова-

ны соответствующими изменениями в сольватации этилендиамина и двух молекул аммиака, особенно при $X_{\text{DMSO}} > 0.2$ мол. доли (рис. 1а).

Анализ термодинамических характеристик реакции



Таблица 2. Влияние водно-органических растворителей на смещение равновесий хелатообразования

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{En} \rightleftharpoons [\text{CuEn}]^{2+} + 2\text{NH}_3$									
X_{MeAc} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45			
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	3.0	2.6	2.9	2.8	2.9	2.8			
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	1.3	1.1	1.4	1.4	1.5	1.4			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{En} \rightleftharpoons [\text{CuEn}]^{2+} + 2\text{NH}_3$									
X_{EtOH} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	3.0	2.4	2.1	2.0	1.9	2.4	3.2	4.0	
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	1.3	0.7	0.5	0.5	0.4	1.0	1.8	2.8	
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{En} \rightleftharpoons [\text{CuEn}]^{2+} + 2\text{NH}_3$									
X_{DMSO} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	3.0	3.4	3.5	3.6	3.6	3.6	3.5	3.5	
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	1.3	1.8	2.0	2.1	2.2	2.2	2.2	2.3	
$[\text{AgPy}_2]^+ + \text{Dipy} \rightleftharpoons [\text{AgDipy}]^+ + 2\text{Py}$									
X_{MeAc} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45		
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2	-0.3	-0.3	-0.4		
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	-2.2	-2.1	-1.9	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7		
$[\text{AgPy}_2]^+ + \text{Dipy} \rightleftharpoons [\text{AgDipy}]^+ + 2\text{Py}$									
X_{EtOH} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.2	0.3	0.4	0.5				
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	-0.5	-1.7	-1.8	-1.2	0.1				
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	-2.2	-3.3	-3.3	-2.7	-1.3				
$[\text{Cd}(\text{MeNH}_2)_2]^{2+} + \text{En} \rightleftharpoons [\text{CdEn}]^{2+} + 2\text{MeNH}_2$									
X_{EtOH} , МОЛ. ДОЛИ	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$\lg \beta_{\text{chel,c}}^{\circ}$	1.0	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.0	2.0
$\lg \beta_{\text{chel,N}}^{\circ}$	-0.7	-0.3	-0.1	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8

показывает, что увеличение хелатного эффекта в водных растворах диметилацетамида и этанола (табл. 1) происходит за счет увеличения энтропийной составляющей, а незначительное влияние составов водно-диметилсульфоксидного и водно-ацетонового растворителей на смещение

равновесия (5) – результат компенсационного эффекта в изменениях энтальпийного и энтропийного вкладов. Увеличение хелатного эффекта при образовании этилендиаминовых комплексов меди (II) в водных растворах этанола также обусловлено ростом энтропии. При $\chi_{\text{EtOH}} = 0.9$ энтропийный вклад вдвое превышает энтальпийный.

В работе [5] при анализе факторов, влияющих на энтальпийную составляющую хелатного эффекта отмечается, что сольватационный вклад лигандов должен благоприятствовать образованию хелата, поскольку десольватация одной молекулы хеланта требует меньшей затраты энергии, чем десольватация двух молекул монодентатных лигандов. Наши экспериментальные данные об энтальпиях сольватации аммиака и этилендиамина [20] показывают, что даже для водных растворов это не совсем так: $2\Delta_{\text{hydr}}H_{\text{NH}_3}^{\circ} = -69.2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{hydr}}H_{\text{En}}^{\circ} = -73.6$ кДж/моль. При переходе к водно-органическим растворителям ситуация изменяется. Как видно из табл. 3, общее увеличение энтальпии равновесия



в водных растворах этанола содержит два положительных вклада: один – от изменения экзотермичности сольватации лигандов, а другой (более значительный) – от различий в энергетике сольватации соответствующих комплексных ионов.

Известно, что при образовании комплексов серебра (I) хелатный эффект не наблюдается. Это связано с тем, что при координации бидентатных лигандов (особенно имеющих близко расположенные реакционные центры) энергозатраты, обусловленные искажением валентных углов центрального иона и деформацией лиганда, превышают выигрыш в энергии от замыкания хелатного цикла. Указанный факт находит отражение при комплексообразовании серебра (I) с алифатическими диаминами, когда центральный ион вместо комплексов хелатного типа образует линейные биядерные [22] или даже полимерные [23] координационные соединения типа Ag_mEn_n .

Таблица 3. Энтальпийные характеристики равновесия (6) в водных растворах этанола ($\Delta_t H^{\circ}$, кДж/моль)

X_{EtOH} , мол. доли	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
$\Delta_t H_{\text{chel}}^{\circ}$	-3.5	5.9	6.0	6.0	5.9	5.1	3.0
$2\Delta_t H_{\text{NH}_3}^{\circ} - \Delta_t H_{\text{En}}^{\circ}$	5.7	3.1	-1.9	1.8	2.3	1.8	1.0
$\Delta_t H_{[\text{CuEn}]^{2+}}^{\circ} - \Delta_t H_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}^{\circ}$	-9.2	2.8	7.9	4.2	3.6	3.3	2.0

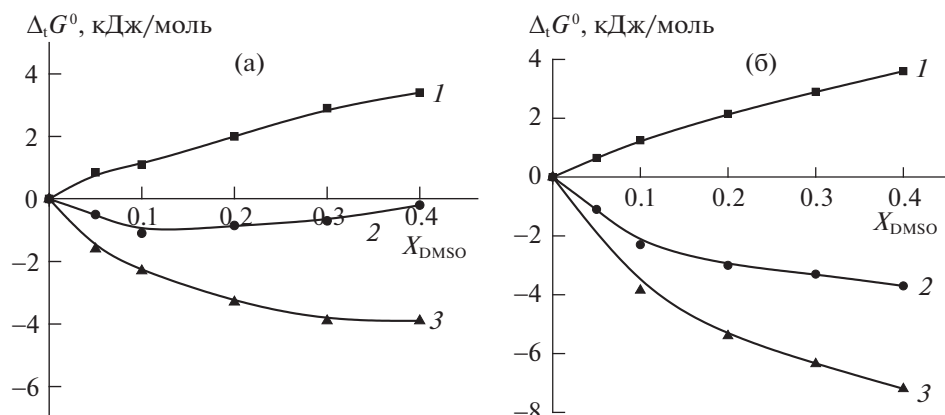


Рис. 1. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на смещение равновесий (а) – (5); (б) – (6); 1 – $(2\Delta_t G_{\text{NH}_3}^0 - \Delta_t G_{\text{En}}^0)$, 2 – $\Delta_t G_{\text{chel}}^0$, 3 – $(\Delta_t G_{[\text{Men}]^{2+}}^0 - \Delta_t G_{[\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}]^0})$.

В табл. 4 представлены термодинамические характеристики равновесия



Таблица 4. Термодинамические характеристики реакции (7) в водно-ацетоновых растворителях ($\Delta_{\text{chel}} Y_c^\circ$, кДж/моль)

X_{MeAc} , мол. доли	0.00	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.45
$\Delta_{\text{chel}} G_c^\circ$	3.0	2.4	1.9	1.3	1.6	1.7	2.4
$\Delta_{\text{chel}} H_c^\circ$	18.1	22.4	22.2	19.9	23.3	–	–
$T\Delta_{\text{chel}} S_c^\circ$	15.1	20.0	20.3	18.6	21.7	–	–
$\Delta_{\text{chel}} G_N^\circ$	13.0	12.1	11.2	10.2	10.0	9.7	10.3

Таблица 5. Влияние водно-органических растворителей на смещение равновесия (4)

M	L	L–L	X , мол. доли (р-тель)	$\Delta_t Y_{\text{chel.c.}}$, кДж/моль		
				$-\Delta_t G$	$\Delta_t H$	$-T\Delta_t S$
Ni^{2+}	NH_3	En	0.5 (EtOH)	5.5	3.9	9.4
Ni^{2+}	NH_3	En	0.9 (DMSO)	0.5	4.6	5.0
Ni^{2+}	NH_3	En	0.6 (DMA)	7.2	0.2	7.4
Cu^{2+}	NH_3	En	0.9 (EtOH)	5.7	3.0	8.7
Cu^{2+}	NH_3	En	0.4 (MeAc)	–1.2	–	–
Cu^{2+}	NH_3	En	0.9 (DMSO)	2.9	–	–
Cd^{2+}	MeNH_2	En	0.8 (DMSO)	2.3	–	–
Cd^{2+}	MeNH_2	En	0.8 (EtOH)	3.4	–	–
Ag^+	Py	Dipy	0.5 (EtOH)	3.4	–	–
Ag^{2+}	Py	Dipy	1.0 (DMSO)	0.9	–	–

в системе ($\text{H}_2\text{O} - \text{MeAc}$), из которых видно, что при комплексообразовании серебра (I) с лигандами пиридинового типа пространственные затруднения играют существенную роль как в водных, так и в водно-ацетоновых средах ($\Delta_{\text{chel}} G_c^\circ > 0$). Если ликвидировать асимметрию стандартных состояний для растворителя и реагентов и обратиться к шкале мольных долей, то значения энергии Гиббса реакции (7) становятся еще более положительными. Изменение энтропии хелатообразования увеличивается, но не может полностью компенсировать положительный энтальпийный вклад в $\Delta_{\text{chel}} G_c^\circ$.

Как видно из рис. 2, экзотермичность сольватации комплексного иона $[\text{AgDipy}]^+$ несколько выше, чем его нехелатного аналога. Однако, процесс сольватации двух молекул пиридина по сравнению с одной 2,2'-дипиридила сопровождается еще большим понижением экзотермичности. Это приводит к росту энтальпийной составляющей хелатного эффекта при переходе к водно-ацетоновым растворителям.

В смесях воды с другими органическими растворителями изменение сольватного состояния участников равновесия (7) способствует появлению хелатного эффекта в комплексах серебра (I). Например, замена воды на диметилсульфоксид при комплексообразовании с 2,2'-дипиридилем приводит к тому, что эффект от замыкания цикла начинает превышать затраты энергии на искажение валентных углов Ag^+ и деформацию лиганда ($\lg \beta[\text{AgDipy}]^+ = 2.25$; $\lg \beta[\text{Ag}(\text{Py})_2]^+ = 2.10$ [24]). Хелатный эффект в реакциях серебра с 2,2'-дипиридилем наблюдается также в системе вода–этанол при содержании спирта более 0.5 мол. доли.

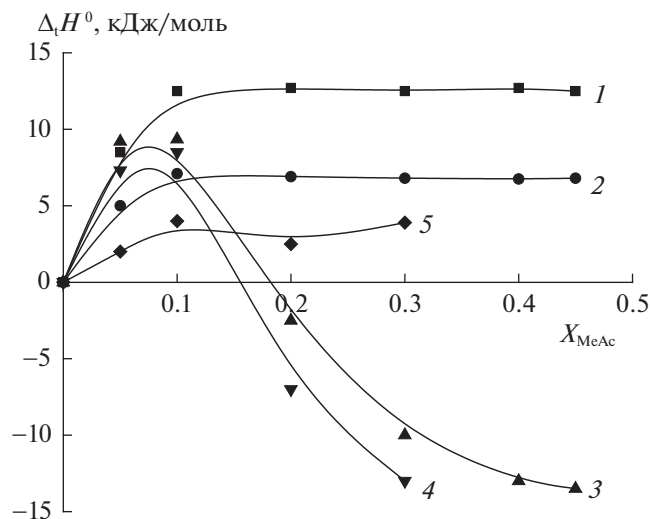


Рис. 2. Энтальпийные характеристики равновесия (7) в водно-ацетоновом растворителе: 1 – $2\Delta_t H_{Py}^0$, 2 – $\Delta_t H_{Dipy}^0$, 3 – $\Delta_t H_{[AgPy_2]^+}^0$, 4 – $\Delta_t H_{[AgDipy]^+}^0$, 5 – $\Delta_t H_{chel}^0$.

Таким образом, для всех рассмотренных примеров независимо от выбора модельной реакции и природы органического растворителя изменение хелатного эффекта при переходе от воды к бинарным смесям сопровождается увеличением энтропийного вклада в среднем на 5–10 кДж/моль и незначительным изменением или уменьшением энтальпийного (табл. 5). Это указывает на неэнергетические причины смещения равновесия хелатообразования в водно-органических растворителях.

Таблица 6. Термодинамика хелатного эффекта в равновесии (7) в системе DMSO–AN ($\Delta_{chel} Y^0$, кДж/моль)

X_{DMSO} , мол. доли	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.00
$\Delta_{chel} G_c^0$	-0.9	0.1	0.6	0.3	-0.9	-2.1
$\Delta_{chel} H_c^0$	15.9	20.1	23.9	24.1	21.5	18.3
$T\Delta_{chel} S_c^0$	16.8	20.0	23.3	23.8	22.4	20.1

Таблица 7. Термодинамические характеристики реакции (7) в системе MeOH–DMFA ($\Delta_{chel} Y^0$, кДж/моль)

X_{DMFA} , мол. доли	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$-\lg \beta_{chel,c}^0$	0.48	0.73	0.77	1.09	1.16	1.31
$\Delta_{chel} G_c^0$	2.7	4.1	4.4	6.2	6.6	7.5
$\Delta_{chel} H_c^0$	19.0	16.0	16.0	17.0	19.0	15.0
$T\Delta_{chel} S_c^0$	16.3	11.9	11.6	10.8	12.4	7.5

В бинарных смесях неводных растворителей [25–29] динамика хелатного эффекта неоднозначна. Так, в широком диапазоне составов смешанного растворителя DMSO–AN хелатный эффект при образовании 2,2'-дипиридиловых комплексов серебра (I) отсутствует (табл. 6). Однако, в чистом ацетонитриле он снова проявляется, причем в большей степени, чем в диметилсульфоксиде. Примечательно, что и в этом случае наблюдается значительная компенсация энтальпийного и энтропийного вкладов в смещение равновесия хелатообразования (7) с преобладанием последнего вклада.

В другой смеси неводных растворителей переход от амфотерного метанола к диметилформамиду практически не отражается на устойчивости пиридиновых комплексов серебра (I) и почти на два порядка уменьшает устойчивость координационного соединения с 2,2'-дипиридилем. В результате наблюдается усиление “антихелатного эффекта” за счет уменьшения энтропийного вклада (табл. 7).

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорманов В.А., Крестов Г.А. В монографии “Комплексообразование в неводных растворах”. Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 143–189.
2. Абросимов В.К., Крестов А.Г., Альпер Г.А. и др. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. 247 с. (Серия “Проблемы химии растворов”).
3. Березин Б.Д. // Теор. и эксперим. химия. 1991. Т. 27. № 3. С. 270.
4. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1985. 455 с.
5. Яцимирский К.Б. // Теор. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 1. С. 34.
6. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 677 с.
7. Spike C.G., Parry R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 9. P. 2726.
8. Чугаев Л.А. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. 640 с.
9. Фридман А.Я., Сычева Г.М., Афанасьев Ю.А. // Коорд. химия. 1979. Т. 5. Вып. 8. С. 1132.
10. Adamson A.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 6. P. 1578.
11. Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 12. С. 1593.
12. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1991 Т. 17. № 9. С. 1195.
13. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1993. Т. 19. № 2. С. 152.

14. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 13.
15. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 2. С. 344.
16. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.
17. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 2. С. 148.
18. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 9. С. 1452.
19. *Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 860.
20. *Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. и др.* Комплексообразование в неводных средах. Сольватационный подход к описанию роли растворителя. URSS. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
21. *Душина С.В., Шарнин В.А., Александровский В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 11. С. 3.
22. *Ohtaki H., Ito Y.* // J. Coord. Chem. 1973. V. 3. № 2. P. 131.
23. *Bjerrum J., Bang E.* // Acta Chem. Scand. 1979. V. A33. № 4. P. 297.
24. *Cassol A., Bernardo P.D., Zasonato P.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. № 3. P. 657.
25. *Кузьмина И.А., Шорманов В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 4. С. 40–42.
26. *Семенов И.М., Репкин Г.И., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 966.
27. *Пухлов А.Е., Репкин Г.И., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 2002. Т. 47. № 8. С. 1385.
28. *Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 944.
29. *Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 5. С. 377.