

КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И ТЕРМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2022 г. Е. Н. Заполоцкий^а, С. П. Бабайлов^{а, *}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: babajlov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Методом ^1H ЯМР исследованы парамагнитные, термосенсорные и молекулярно-динамические свойства комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$). Максимальная температурная чувствительность парамагнитных химических сдвигов $d(\delta_{\text{exp}})/dT$ равна 0.48 м.д./К для комплекса Tb. Установлено, что внутримолекулярная динамика обусловлена инверсией этиленового цикла и согласованной переориентацией ацетатных групп. Найденная для комплекса европия величина активационного барьера $\Delta G_{298}^\ddagger = 49 \pm 3$ кДж/моль. Комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ можно рассматривать как перспективные соединения для дизайна термочувствительных ЯМР-зондов, направленных на определение локальной температуры в водных средах.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетат, парамагнитный ЯМР, химический сдвиг, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0044457X22600657

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных $3d$ - и $4f$ -элементов рассматриваются некоторыми специалистами как перспективные диагностические реагенты для МРТ [1], например для температурного мониторинга, благодаря существенной температурной зависимости парамагнитных сигналов этих соединений (концепция “Parashift”). В основе этой концепции лежит измерение локальной температуры по изменению парамагнитных химических сдвигов в спектрах ЯМР. Считается, что чем больше температурная зависимость химического сдвига и чем менее он уширен, тем точнее можно определить температуру образца, анализируя положение сигнала. С учетом этого принципа были предложены методические приемы МРТ для диагностики воспалений и онкозаболеваний [2–9]. Комплексы $4f$ -элементов с полиаминополикарбоксилатами, такими как EDTA-, DTPA- и DOTA-подобные, рассматривались как наиболее простые и перспективные для подобного применения. Комплексы лантанидных катионов с EDTA, наряду с другими полиаминополикарбоксилатными лигандами, могут представлять интерес благодаря их термодинамической и кинетической стабильности, растворимости в водных средах и умеренной токсичности [10–16]. Эти ком-

плексы, при всей их кажущейся простоте и доступности, обладают разнообразными свойствами, в частности, они характеризуются с учетом данных спектроскопии ЯМР в растворах:

1) наличием межмолекулярной динамики, связанной с лигандным обменом;

2) наличием конформационной динамики, связанной с инверсией этилендиаминового фрагмента и синхронной переориентацией (“переключением”) ацетатных групп;

3) химическим обменом молекул воды между внутренней и внешней координационными сферами комплексов [17];

4) зависимостью парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов не только от температуры, но и от pH [18];

5) кроме того, при различном соотношении металл : лиганд образуются комплексы со стехиометрией не только 1 : 1, но и 1 : 2, 2 : 3, которые, по нашему мнению, имеют индивидуальные особенности с точки зрения конформационной динамики и парамагнитных свойств.

Кинетика лигандного обмена, проявляющаяся в спектрах ЯМР в форме химического обмена между сигналами протонов лиганда в связанном и свободном состоянии, ранее была изучена на

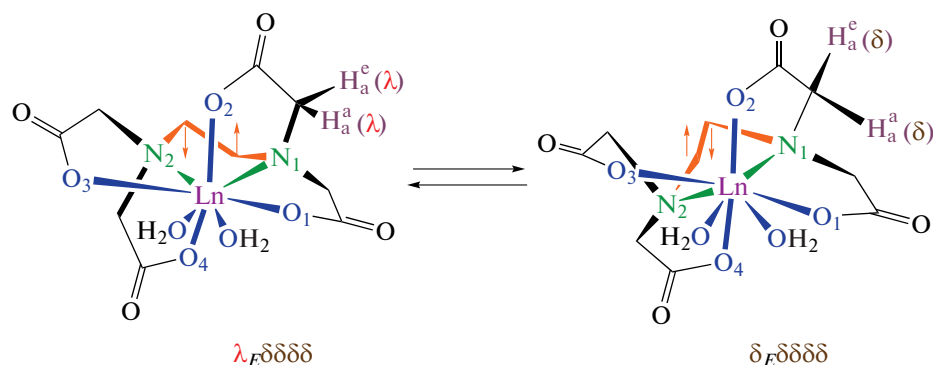


Рис. 1. Конформационная динамика $\delta \leftrightarrow \lambda$ в растворах комплексов $[[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DTPA})]^-]$ ($n = 2, 3$).

примере широкого ряда комплексов Ln [19]. Показано, что значение энергии Гиббса активации данных процессов испытывает скачок при переходе от комплексов легких лантанидов (цериевой подгруппы) к тяжелым (иттриевой подгруппы) [19]. Данный вид динамических процессов проявляется в спектрах ЯМР при повышенных температурах. Можно сказать, что этот тип динамики для стехиометрических комплексов LnEDTA относительно хорошо изучен.

Напротив, второй тип динамических процессов (конформационная динамика) проявляется при низких температурах для полиаминополикарбоксилатных комплексов, в том числе и ЭДТА [20]. Как правило, в твердой фазе комплексы $\text{MLn}^{3+}\text{EDTA}$ (M – катион щелочного металла, $\text{Ln} = \text{La}–\text{Er}$) существуют в 9-координационном состоянии (с тремя молекулами координационной воды), а комплексы с более тяжелыми лантанидами (Tm, Yb) – в 8-координационном (с двумя молекулами связанной воды) [21]. Строение комплекса можно описать в виде искаженной квадратной антипризмы с катионом Ln в центре, где одну плоскость образуют два атома O ацетатных групп и два атома O связанной воды, а другую – два атома N этилендиаминового фрагмента и другие два ацетатных атома O (рис. 1). В ряду лантанидных комплексов происходит структурное изменение, которое включает не только вариации числа координированных молекул воды, но и изменение конформации лиганда. Конформации лигандов в комплексах $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($n = 1, 2, 3$) могут быть описаны кодами $\delta_E(\delta\lambda\delta\lambda)/\lambda_E(\lambda\delta\lambda\delta)$, где нижний индекс E указывает на конформацию пятичленного хелатного кольца, образующуюся в результате координации этилендиаминового фрагмента, а $(\delta\lambda\delta\lambda)$ (или $(\lambda\delta\lambda\delta)$) описывает конформации четырех хелатных колец, образующихся при координации ацетатных групп [17]. В результате инверсии этилендиаминового фрагмента и согласованного “переключения” ацетатных групп про-

исходит взаимопревращение между конформерами.

Динамика подобного типа также известна и хорошо описана для комплексов лантанидов с ДТРА и ДОТА. Удивительно, что изучение такого типа конформационных процессов мало представлено в литературе. На сегодняшний день изучены комплексы ЭДТА с диамагнитными металлами [22], а из парамагнитных комплексов изучены только комплексы Fe(II) [17] и Er(III) [23].

Что же касается комплексов с различной стехиометрией металл/лиганд, то на эту тему еще меньше законченных исследований. Так, изменение состава комплексов в зависимости от pH, измеренное с помощью ЯМР, изучено лишь в единичных работах на примере комплексов Eu с ЭДТА [24] и смешанных комплексов Ln с ЭДТА и NTA (нитрилтриацетатом) [25–27].

Настоящая работа связана с возможным применением комплексов Ln с ЭДТА в качестве магниторезонансных зондов для определения температуры методами ЯМР и МРТ. Ранее с этой целью практически всегда применяли прочные гадолиниевые комплексы с ДОТА и ДТРА. Благодаря умеренной токсичности некоторых лантанидных катионов [28] комплексы с ЭДТА и ЭДТА-подобными лигандами также могут быть использованы в этих целях. В этом случае наличие конформационной динамики в “физиологическом” температурном диапазоне (25–45°C) является критичным, поскольку динамические процессы, проявляющиеся в спектрах ЯМР, существенно изменяют привычную эффективную температурную зависимость парамагнитных сигналов Кюри–Вейсса и являются осложняющим интерпретацию фактором, который необходимо учитывать при попытке практического применения исследуемых комплексов в качестве ЯМР/МРТ-термосенсоров. Это справедливо также для широкого ряда полиаминополикарбоксилатных комплексов, таких как ДТРА, ДОТА, ДОТР, и их производных [20]. Кроме того, некоторые сигналы могут не

проявляться в спектрах при тех или иных температурах в результате сильного уширения вследствие химического обмена.

Цель настоящей работы – исследование температурной зависимости парамагнитных химических сдвигов для ряда комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), описание конформационной динамики на примере комплексов европия и оценка перспектив их применения в качестве ЯМР-термосенсоров для измерения локальной температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления комплекса Ln с ДТРА в экспериментах ЯМР использовали $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ и $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) (Sigma Aldrich). Растворитель – тяжелая вода D_2O (99.8%) производства Черкасского завода “Изо-топ” (ТУ 95.669-79). Исходные растворы в D_2O имели концентрацию по обоим компонентам $C_{\text{EDTA}} = C_{\text{M}} = 0.020 \pm 0.001$ моль/л; pH 7.0–7.4. Величину pH растворов контролировали добавками 0.1 н соляной кислоты и NaOH в D_2O с использованием pH-метра Мультитест ИПЛ 311 со стеклянным электродом ЭСК61, объем измерительной ячейки составлял 2 мл.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на серийных импульсных спектрометрах Bruker MSL-300 (комплексы с катионами Ho^{3+} и Tm^{3+}) и Avance-III-500 (комплексы с катионами Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+}). Контроль корректного измерения температуры осуществляли с помощью специальных стандартных образцов (этиленгликоль) с известной температурной зависимостью ХС от температуры. Эксперименты проводили в ампулах с диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексон EDTA образует термодинамически устойчивые комплексы состава 1 : 1 со всеми лантанидами (с константами устойчивости $\lg\beta$ в диапазоне от 15 до 19) [10]. В комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ состава 1 : 1 входит также несколько молекул координационной воды ($n = 1, 2, 3$), где n зависит от катиона лантаноида. Так, в кристаллической фазе были выделены комплексы $\text{Na}[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EDTA})]$ с координационным числом (КЧ), равным 8, и $\text{Na}[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EDTA})]$ с КЧ = 9 [10]. В разных условиях образуются комплексы различного состава: $[\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{EDTA})]_{\text{aq}}$ при избытке катиона металла и $\text{pH} > 6$, $[\text{Ln}_4(\text{EDTA})_3]_{\text{aq}}$ при $\text{pH} 2-6$ и $[\text{Ln}(\text{EDTA})_2]^{5-}$ при избытке лиганда. В зависимости от pH образуются $[\text{LnH}(\text{EDTA})]_{\text{aq}}$ (pH 2–3), моногидроксиом-

плексонат $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{EDTA})]_{\text{aq}}^{2-}$ (pH > 12). Нормальный комплексонат $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ образуется в широком диапазоне pH 3–12 и соотношений металл/лиганд.

В настоящей работе проанализированы данные ^1H ЯМР-спектров комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) в растворе D_2O в разных температурных диапазонах (рис. 2). Теоретически в спектрах ЯМР должны детектироваться два сигнала от протонов CH_2 ацетатных аксиальных $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{ax}}$ и экваториальных $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{eq}}$ групп (рис. 1) и один сигнал от протонов этиленовых H_{eth} групп. В случае комплексов Pr, Eu, Ho, Er и Tm были обнаружены все три сигнала, а в случае комплекса Tb – только два сигнала: $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{ax}}$ и H_{eth} ; сигнал $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{eq}}$ протонов, по-видимому, сильно уширен или сдвинут в слабое поле.

Отнесение сигналов ацетатных и этиленовых протонов было выполнено с помощью анализа интегральных интенсивностей. Обращает на себя внимание тот факт, что в большинстве случаев сигналы неэквивалентных CH_2 -протонов были уширены при низкой температуре, и для ряда комплексов (в частности, для Tb, Er и Tm) некоторые сигналы не детектировались в широком температурном интервале. Такое поведение сигналов характерно для системы при наличии в ней химического обмена [29] или в случае спинового вклада Кюри в увеличение скоростей релаксации [30]. В данном случае химический обмен связан с наличием конформационной динамики, а именно с инверсией этилендиаминового цикла координированного аниона EDTA и “переключением” ацетатных групп [23].

Кроме того, при низких температурах в спектрах комплексов европия и эрбия обнаружены сигналы, принадлежащие разным конформерам (рис. 3). С ростом температуры сигналы конформеров меняют форму вследствие химического обмена. При этом наблюдаемый химический обмен идет между парами протонов $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{ax}}(\delta) \leftrightarrow \text{H}_{\text{ac}}^{\text{ax}}(\lambda)$ и $\text{H}_{\text{ac}}^{\text{eq}}(\delta) \leftrightarrow \text{H}_{\text{ac}}^{\text{eq}}(\lambda)$. Можно утверждать, что динамика такого рода однотипна и для ранее описанного нами комплекса эрбия [23], и для комплексов европия, изученных в настоящей статье. Для других комплексов лантанидов (Pr, Tb, Ho, Tm) в данных условиях не удалось обнаружить сигналов отдельных конформеров, хотя несомненно, что наблюдаемое в спектрах ЯМР изменение формы усредненных сигналов H_{ac} и H_{eth} , характерное для быстрого химического обмена, обусловлено именно конформационной динамикой.

С использованием методики нахождения энергетических параметров химического обмена по формуле Эйринга [29] для комплекса европия

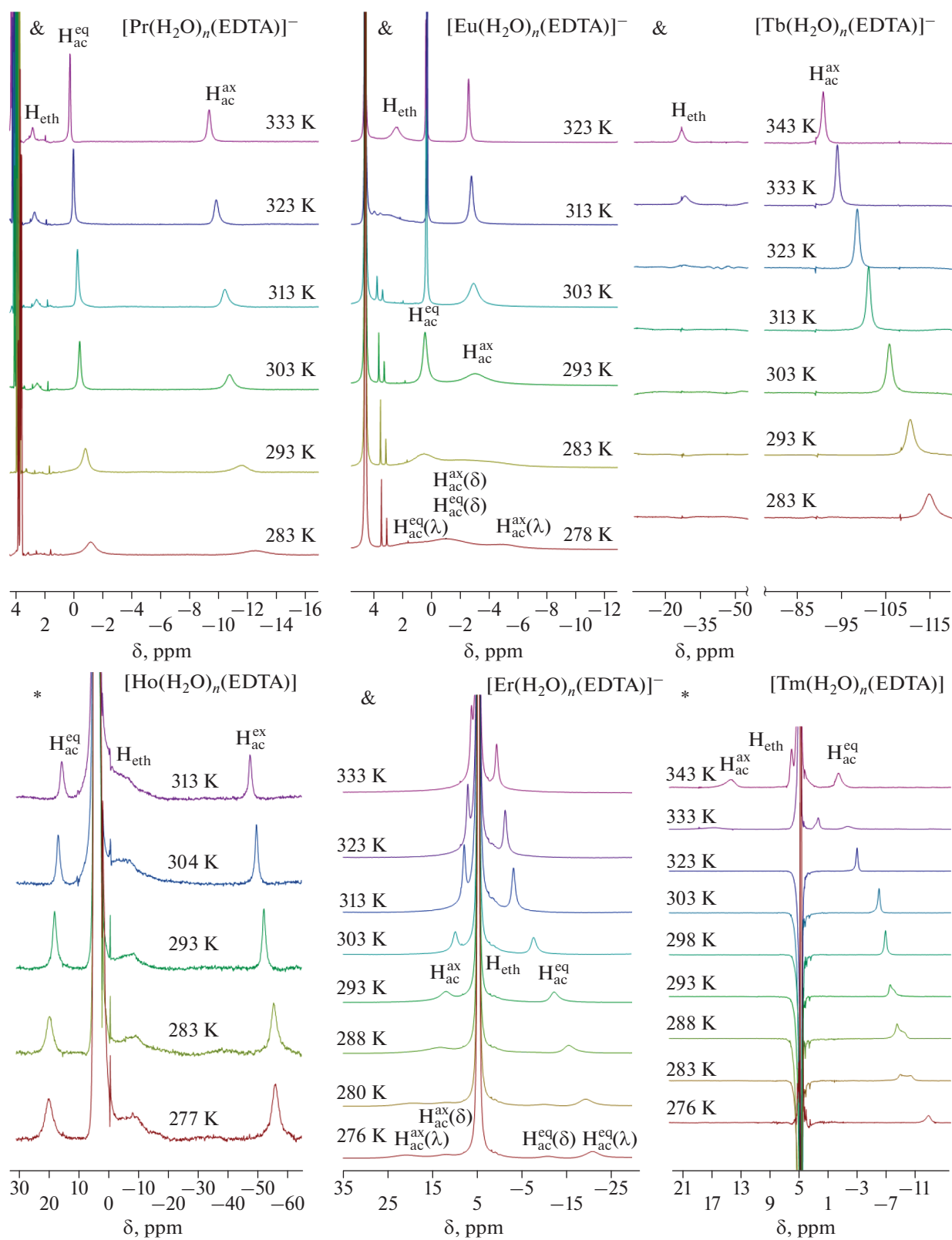


Рис. 2. 300 (*) и 500 (&) МГц ^1H ЯМР-спектры комплексов $[[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) в растворе D_2O (рН 7.0) при различных температурах.

была рассчитана свободная энергия Гиббса активации конформационной динамики $\Delta G_{298}^\ddagger = 49 \pm 3$ кДж/моль (рис. 3, табл. 1). Это значение близко к ранее полученной энергии Гиббса активации для комплекса эрбия $\Delta G_{298}^\ddagger = 50 \pm 3$ кДж/моль [23]. Можно отметить, что значение энергии Гиббса активации для родственных комплексов Dy(DTPA) также равно ~ 50 кДж/моль, что указывает на общую природу этих конформационных переходов в комплексах EDTA и DTPA. В этом контексте лимитирующей стадией процессов конформационной динамики, по-видимому, является внутрiligандный процесс, в то время как в более структурно-жестких комплексах Ln с DOTA значение соответствующей энергии Гиббса активации несколько выше и находится в диапазоне от 60 до 65 кДж/моль. Кроме того, в последних комплексах прослеживается зависимость ΔG_{298}^\ddagger от лантанидного катиона. Интересно, что в спектрах $[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ при температурах от 276 до 343 К (рис. 2) наблюдается “пересечение” сигналов ацетатных H_{ac} и этиленовых H_{eth} протонов. Нельзя исключить, что этот результат обусловлен изменением соотношения между комплексными формами с различным содержанием молекул воды в зависимости от температуры. При этом признаков химического обмена, аналогичного с комплексами Er и Eu, не обнаружено, и количественно описать параметры динамики для комплексов тулия пока не удалось. По-видимому, комплекс тулия в этом отношении несколько отличается от других лантанидных комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$.

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса ΔG_{298}^\ddagger активации конформационной динамики, температурная чувствительность индивидуальных сигналов $|CT| = |d(\delta_{\text{exp}})/dT|$, м.д./К) и разность двух сигналов ($|d(\delta_1 - \delta_2)/dT|$, м.д./К), соотношения $|CT|/W$ (W – полуширина сигнала в м.д.) для парамагнитных химических сдвигов для 3d- и 4f-комплексов в растворах по данным ^1H ЯМР-спектроскопии (растворитель – D_2O)

Соединение	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль	$ CT $, м.д./К	$ CT /W$, K^{-1}	Источник
$[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$	–	0.04	0.06	Наст. работа
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$	49 ± 3	0.01	0.03	»
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$	–	0.48	0.35	»
$[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]$	–	0.33	0.24	»
$[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]$	50 ± 3	0.18	0.09	[23]
$[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]$	–	0.09	0.22	Наст. работа
$[\text{Co}(\text{DTPA})]^{3-}$	–	0.68	0.51	[33]
$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})(\text{DTPA})]^{2-}$	50 ± 3	2.20	1.41	[32]
$[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{DOTA})]^-$	65 ± 3	1.46	0.78	[5]
$[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})(\text{DOTA})]^-$	65 ± 2	1.90	1.30	[34]
$\text{Na}[\text{Tm}(\text{DOTP})]$	–	1.00	0.70	[35]

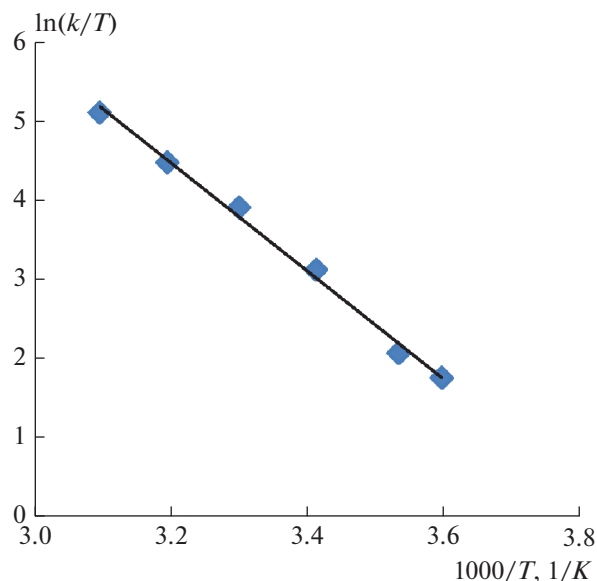


Рис. 3. Температурная зависимость констант скоростей химического обмена, связанного с процессами конформационной динамики в растворах комплексов $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DTPA})]^-$.

Можно сделать вывод, что в 9-координационных комплексах $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Er}$) процессы конформационной изомеризации проходят аналогично. Лимитирующая стадия процессов, по-видимому, не зависит от катиона Ln. Активационный барьер для такого типа конформационной динамики составляет $\Delta G_{298}^\ddagger \sim 50 \pm 3$ кДж/моль. При увеличении атомного номера лантанида (Tm, Yb) наряду с конформационной

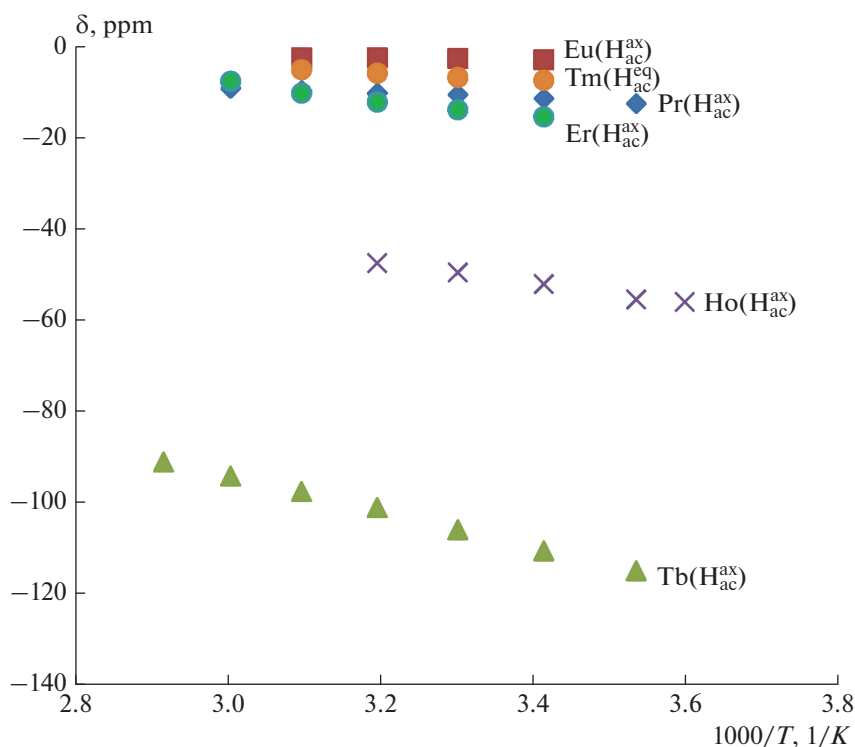


Рис. 4. Температурная зависимость парамагнитных ЛИС для сигналов ацетатных протонов в ^1H ЯМР-спектрах комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{DTPA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$).

динамикой в спектрах ЯМР, по-видимому, происходит межмолекулярный химический обмен, связанный с равновесием между 9-, 8- и 7-координационными комплексами (за счет потери одной или нескольких молекул координированной воды), что усложняет количественную интерпретацию спектральных данных.

Экспериментально полученные зависимости парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) в ^1H ЯМР-спектрах для протонов H_{ac} комплекса $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ имеют линейный характер от обратной температуры (рис. 4) аналогично другим ранее исследованным комплексам [6–9, 18, 20, 23, 31]. Для всех сигналов комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ в “физиологическом” температурном диапазоне (25–45°C) не наблюдали отклонений ЛИС от линейного хода зависимости от $1/T$.

Параметры температурной зависимости лантанид-индуцированных сдвигов приведены в табл. 1. Можно отметить, что по температурной чувствительности комплексы Ln с EDTA уступают более прочным комплексам с DTPA и DOTA. Среди изученных соединений наибольшая температурная чувствительность ($|CT| = |d(\delta_{\text{exp}})/dT|$, м.д./К) и приведенная к полуширине сигнала температурная чувствительность $|CT|/W$ наблюдались для комплексов Tb (0.48 м.д./К и 0.35 K^{-1}

соответственно). Анализируя данные табл. 1, можно предположить, что именно соединения тербия вместе с диспрозием [32] наиболее перспективны для дизайна термосенсорных реагентов благодаря большому магнитным моментам этих катионов и, соответственно, парамагнитным химическим сдвигам [33]. Следует также отметить, что положение сигналов в ЯМР-спектрах комплексов Ln с EDTA может изменяться в зависимости от pH раствора [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью ЯМР изучены процессы конформационной динамики в комплексах $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), для комплекса европия найдена величина свободной энергии Гиббса активации процессов с $\Delta G_{298}^\ddagger = 49 \pm 3 \text{ кДж/моль}$. Данный тип динамики определяется инверсией этиленового цикла и согласованной переориентацией ацетатных групп. В ряду комплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Er}$) процессы конформационной изомеризации протекают аналогичным образом. Активационный барьер для такого типа динамики составляет $\sim 50 \text{ кДж/моль}$.

С помощью ЯМР исследованы температурные зависимости парамагнитных химических сдвигов

в комплексах $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), линейно зависящие от обратной температуры. Максимальная температурная чувствительность химических сдвигов $d(\delta_{\text{exp}})/dT$ оказалась равной 0.48 м.д./К для комплекса $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$, который можно рассматривать как перспективное соединение для дизайна термочувствительных ЯМР-зондов, направленных на определение локальной температуры в водных средах, и перспективной диагностики заболеваний с помощью МРТ-технологий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang D.W., Yang Z.Y., Zhang S.P. et al. // *Transit. Met. Chem.* 2006. V. 31. № 3. P. 333.
2. Tsitovich P.B., Tittiris T.Y., Cox J.M. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 3. P. 916.
3. Tsitovich P.B., Cox J.M., Benedict J.B. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 55. № 2. P. 700.
4. Burns P.J., Tsitovich P.B., Morrow J.R. // *J. Chem. Educ.* 2016. V. 93. № 6. P. 1115.
5. Babailov S.P., Dubovskii P.V., Zapolotsky E.N. // *Polyhedron*. 2014. V. 79. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.067>
6. Babailov S.P., Polovkova M.A., Kirakosyan G.A. et al. // *Sensors Actuators A Phys.* 2021. V. 331. № 555. P. 112933. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424721003988>
7. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 527. P. 120555. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002016932100311X>
8. Zapolotsky E.N., Babailov S.P. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 983. <https://doi.org/10.1134/S0022476622060166>
9. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 517. P. 120153. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169320313530>
10. Dyatlova N.M. *Complexones and Complexonates of Metals*. M.: Khimiya, 1988. 544 p.
11. Jenkins B.G., Lauffer R.B. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. № 26. P. 4730.
12. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // *Polyhedron*. 2020. P. 114908.
13. Jacques V., Desreux J.F. // *Inorg. Chem.* 1994. № 8. P. 4048.
14. Aime S., Botta M., Fasano M. et al. // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. № 10. P. 2059.
15. Aime S., Botta M., Ermondi G. // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. № 21. P. 4291.
16. Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Kruppa A.I. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 486. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.044>
17. Maigut J., Meier R., Zahl A., Van Eldik R. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 13. P. 5702.
18. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // *Polyhedron*. 2018. V. 139. P. 323. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.007>
19. Babailov S.P., Chuikov I.P., Kruppa A.I. // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 439. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.10.009>
20. Zapolotsky E.N., Qu Y., Babailov S.P. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2021. P. 1. <https://link.springer.com/10.1007/s10847-021-01112-3>
21. Peters J.A., Djanashvili K., Geraldies C.F.G.C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 406. P. 213146. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213146>
22. Ba Y., Han S., Ni L. et al. // *J. Chem. Educ.* 2006. V. 83. № 2. P. 296. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed083p296>
23. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Zapolotsky E.N. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 9. P. 5564.
24. Brücher E., Király R., Nagypál I. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. V. 37. № 4. P. 1009. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190275806889>
25. Mathur J.N., Thakur P., Dodge C.J. et al. // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 20. P. 8026. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic052166c>
26. Krivonogikh T.S., Titova E.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 1. P. 128. <https://doi.org/10.1134/S0036023611010153>
27. Krivonogikh T.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V., Titova E.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. № 4. P. 634. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040158>
28. Pagano G. *Rare Earth Elements in Human and Environmental Health*. N.Y.: Jenny Stanford Publishing, 2016. 292 p. <https://www.taylorfrancis.com/books/9789814745017>.
29. Sandstrom J. *Dynamic NMR Spectroscopy*. London: Acad. Press, 1982. 226 p.
30. Clore G.M., Iwahara J. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 9. P. 4108. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr90-0033p>.
31. Babailov S.P., Zapolotsky E.N., Basova T.V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 493. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.04.003>
32. Babailov S.P., Peresyphkina E.V., Journaux Y. et al. // *Sensors Actuators B: Chem.* 2017. V. 239. P. 405. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.015>
33. Заполотцкий Е.Н., Бабайлов С.П. // *Журн. структур. химии*. 2021. V. 62. № 11. P. 1852. <https://jsc.niic.nsc.ru/article/83811/>
34. Babailov S.P., Zapolotsky E.N. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 517. P. 120153. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120153>
35. Coman D., Trubel H.K., Hyder F. // *NMR Biomed.* 2010. V. 23. № 3. P. 277.