

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+543.554.6+661.848+548.31

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ  
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ  
К КАТИОНУ КАДМИЯ

© 2022 г. И. С. Иванова<sup>a</sup>, Г. С. Цебрикова<sup>b</sup>, \*, А. Б. Илюхин<sup>a</sup>, Е. Н. Пятова<sup>a</sup>,  
В. П. Соловьев<sup>b</sup>, В. Е. Баулин<sup>c</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>c</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный пр-д, 1, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

\*e-mail: tsebrikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение комплексов  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I),  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CdI}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (II), где  $\text{L}^1$  – 1,8-бис[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктан, и  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)_2\text{I}_2]_n$  (III), где  $\text{L}^2$  – 1,3-бис[оксиметил(дифенилфосфорил)]пропан. Структуры I и II – первые примеры моноядерных комплексов кадмия с фосфорилподандом. Структура III образована 1D-цепями. Описан синтез 2,6-бис[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридина ( $\text{L}^3$ ). Методом спектрофотометрического титрования в ацетонитриле определены константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с подандами  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$ . Обнаружено, что лиганд  $\text{L}^3$  образует в растворе не только комплекс состава 1 : 1 (M : L) ( $\lg\beta_1 = 4.92 \pm 0.11$ ), но и биядерный комплекс состава 2 : 1 ( $\lg\beta_2 = 9.42 \pm 0.11$ ), что приводит к связыванию 85.1% ионов  $\text{Cd}^{2+}$  при начальных концентрациях реагентов 0.1 мМ. В тех же условиях поданд  $\text{L}^2$  связывает в комплекс состава 1 : 1 ( $\lg\beta_1 = 3.98 \pm 0.21$ ) лишь 37.4% ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Проверены ионоselectивные свойства  $\text{L}^1$ – $\text{L}^3$  в качестве активных компонентов полимерных пластифицированных мембран ионоselectивных электродов. Обнаружена высокая кадмиевая селективность поданда  $\text{L}^3$ , которая, по всей видимости, обусловлена образованием в растворе комплексов с высокими константами устойчивости.

**Ключевые слова:** фосфорилподанды, кадмий, PCA, УФ-Вид и ИК-спектроскопия, константы устойчивости комплексов, ионометрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600943

## ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–4], что в различных отраслях промышленности, таких как гальваника, производство керамики, сплавов, аккумуляторов, стабилизаторов пластмасс, пигментов и полупроводниковых наноматериалов, применяется кадмий. В процессе производства образуются твердые и жидкие отходы, которые попадают в окружающую среду и накапливаются в питьевой воде и пищевых продуктах [5–7]. Основной причиной загрязнения кадмием сельскохозяйственных культур является использование большого количества фосфорных удобрений [4]. Кадмий и все его соединения ядовиты почти для всех форм жизни, что обусловлено его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты, он яв-

ляется установленным канцерогеном для животных и человека [4, 8]. Поэтому в различных отходах и сточных водах его необходимо определять с целью удаления и дальнейшей переработки [9, 10].

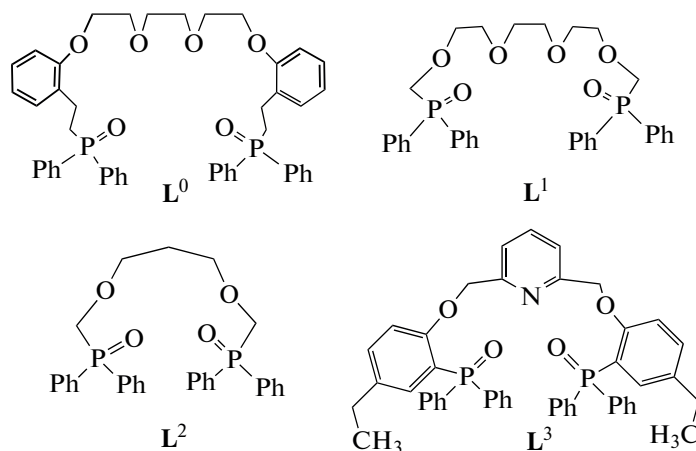
Одним из подходов к селективному связыванию ионов металлов является использование органических соединений, способных к образованию супрамолекулярных комплексов “гость–хозяин” за счет нековалентных взаимодействий [11]. Поиск таких кадмий-селективных лигандов является важной задачей для определения кадмия в биологических образцах, почве, воде и воздухе [8].

Ациклические полиэфиры – поданды – обладают способностью образовывать липофильные молекулярные комплексы с ионами металлов и органическими молекулами [12–17]. Это свой-

ство позволяет использовать их в качестве экстрагентов, активных компонентов сорбентов импрегнированного типа и пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Среди ациклических полиэфиров различного строения [14, 18–26] одними из эффективных лигандов для связывания ионов *s*-, *d*- и *f*-элементов являются фосфорилподанды, концевые группы которых представляют собой фрагменты конформационно жестких 2-фосфорилзамещенных фенолов. Такие поданды образуют комплексы с катионами органических аминов [22], щелочных металлов [14, 23, 24, 26], некоторых *f*-элементов [27], катионом кадмия [28–31]. Кроме того, потенциально гексадентатный 1,8-*bis*[2-(дифенилфосфорилэтил)феноксид]-3,6-диоксаоктан ( $L^0$ ) обладает кадмиевой селективностью [29].

Фосфорилподанды являются синтетически доступными лигандами; электронодонорная способность их фосфорильных групп и стерическая доступность для иона металла могут регулироваться введением различных заместителей при атоме фосфора. В сочетании с изменением длины и жесткости полиэфирной цепи это позволяет управлять комплексообразующими и селективными-

ми свойствами подандов. В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и рентгено-структурного анализа новые координационные соединения кадмия с подандами, имеющими в качестве концевой группы конформационно гибкий фрагмент дифенилфосфорилметанола:  $[CdL^1(NCS)_2(H_2O)_2]$  и  $[Cd(L^1)_2(H_2O)_2][CdI_4] \cdot 0.5H_2O$ , где  $L^1$  – потенциально гексадентатный 1,8-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктан, и  $[Cd(\mu-L^2)_2]_n$ , где  $L^2$  – потенциально тетрадентатный 1,3-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]пропан. Поскольку ионы *d*-металлов в качестве донорных атомов предпочитают атомы азота и серы, нами синтезирован новый фосфорилподанд 2,6-*bis*[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридин ( $L^3$ ) с целью поиска кадмий-селективных лигандов в ряду фосфорилподандов с конформационно жесткими концевыми группами 2-фосфорилзамещенных фенолов. Впервые изучены ионоселективные свойства лигандов  $L^1$ – $L^3$  относительно катиона кадмия, определены константы устойчивости комплексов  $Cd^{2+}$  с подандами  $L^2$  и  $L^3$  в ацетонитриле и обнаружена высокая кадмиевая селективность поданда  $L^3$ .



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР на ядрах  $^1H$  и  $^{31}P$  регистрировали на спектрометре Bruker CXP-200; стандарты – ТМС (внутренний) и 85%  $H_3PO_4$  (внешний). Температура плавления измерена на приборе Voetius РНМК 05. Элементный анализ проводили на С,Н,Ν-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Italy). ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре VERTEX 70 фирмы Bruker в диапазоне 4000–400  $cm^{-1}$  (суспензия в вазелиновом масле и гексахлорбутадие) и методом НПВО на спектрометре Nexus, Nicoletе. Электронные

спектры поглощения регистрировали на УФ-Вид-спектрофотометре Carry 100 Scan.

**Синтез** 1,8-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]-3,6-диоксаоктана ( $L^1$ ) проводили по методике, описанной в работе [32], 1,3-*bis*[(дифенилфосфорил)метокси]пропана ( $L^2$ ) – по методике [33]. Данные спектров ЯМР и элементного анализа полученных соединений соответствуют литературным.

Для получения 2,6-*bis*[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридина ( $L^3$ ) к суспензии 3.06 г (9.50 ммоль) 2-дифенилфосфорил-4-этилфенола в 40 мл сухого диоксана прибавля-

ли 0.41 г (9.50 ммоль) NaN в виде 50%-ной суспензии в вазелиновом масле. Реакционную смесь нагревали до 100°C, добавляли 2.00 г (4.50 ммоль) 2,6-бис(тозилосиметил)пиридина, кипятили с перемешиванием в течение 10 ч и упаривали в вакууме. К остатку добавляли 100 мл воды и смесь экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (3 × 30 мл). Экстракт промывали водой (3 × 30 мл), удаляли растворитель в вакууме, к остатку добавляли 30 мл диэтилового эфира и отфильтровывали осадок, который затем хроматографировали на колонке с нейтральной окисью алюминия по Брокману. Элюент – CHCl<sub>3</sub> и CHCl<sub>3</sub>-*i*-PrOH (25 : 1). Выход соединения L<sup>3</sup> составил 2.69 г, 76%,  $t_{пл} = 155–157^\circ\text{C}$  (эфир).

	C	H	N	P
Найдено, %:	75.35, 75.48;	5.67, 5.54;	1.56, 1.68;	7.99, 8.12.
Для C <sub>47</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> вычислено, %:	75.49;	5.80;	1.87;	8.28.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.17 т (6H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ar), 2.60 м (4H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Ar), 4.94 м (4H, Ar-OCH<sub>2</sub>), 6.60 м (2H, Ar-H), 6.85 м (2H, Ar-H), 7.38 (17H, Ar-H), 7.72 м (8H, Ar-H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 28.49.

Для получения кристаллов [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] смешивали эквимолярные количества растворов L<sup>1</sup> в бензоле и соли Cd(NCS)<sub>2</sub> в смеси CH<sub>3</sub>CN и MeOH (1 : 1) и оставляли на воздухе до полного высыхания. Прозрачную стекловидную массу растворяли в смеси ацетонитрила и толуола (2 : 1). Через некоторое время из раствора выпадали прозрачные кристаллы. Кристаллы [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O получены из смеси ацетонитрила и этанола, [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> – из ацетонитрила. Выделить комплекс кадмия с L<sup>3</sup> в кристаллическом виде не удалось.

	C	H	N	S
Найдено, %:	48.24;	4.15;	3.36;	7.26.
Для [CdL <sup>1</sup> (NCS) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] вычислено, %:	48.46;	4.75;	3.32;	7.61.
	C	H		
Найдено, %:		39.25;		3.54.
Для [Cd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][CdI <sub>4</sub> ] · 0.5H <sub>2</sub> O вычислено, %:		39.67;		3.97.
	C	H		
Найдено, %:		39.75;		3.64.
Для [Cd(μ-L <sup>2</sup> )I <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> вычислено, %:		39.97;		3.45.

**Константы комплексообразования** нитрата кадмия с подандами L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> в ацетонитриле были получены из данных спектрофотометрического титрования в диапазоне 250–350 нм. Спектры были записаны для серии ацетонитрильных растворов лиганда, титрованных ацетонитрильным раствором соли Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и наоборот. Для приготовления раствора соли в MeCN использовали кристаллогидрат Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O квалификации “ч. д. а.”. Начальные концентрации реагентов представлены в табл. 1. Выполнено по четыре титрования для каждого лиганда, которые включали от 18 до 28 экспериментальных точек. При титровании лиганда солью металла отношение  $C_{Cd}^0/C_L^0$  изменялось от 0.1 до 2.4 (L<sup>2</sup>) и от 0.1 до 2.9 (L<sup>3</sup>), а при титровании соли металла лигандом отношение  $C_L^0/C_{Cd}^0$  изменялось от 0.1 до 4.2 (L<sup>2</sup>) и от 0.04 до 1.5 (L<sup>3</sup>).

Константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с лигандами L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> и коэффициенты моллярной экстинкции рассчитывали в многоволновом режиме [34–36] с использованием программы SHEMEQUI [34, 37] для моделирования равновесий в растворах. Расчеты констант проводили с использованием набора данных для каждого эксперимента, включавших оптическую плотность для 20 длин волны для всех пар начальных концентраций реагентов. В спектрах поглощения для расчетов было выбрано по четыре полосы в областях пяти пиков поглощения: 261, 266, 272, 291 и 297 нм (L<sup>3</sup>) и вся область 252–271 нм (L<sup>2</sup>). Программа SHEMEQUI включает четыре независимых алгоритма: градиентный метод программы EQ, симплекс-алгоритм Нелдера и Мида, метод стохастического поиска и генетический алгоритм [34, 37]. Применение SHEMEQUI для оценки констант устойчивости комплексов в растворах методами калориметрии, потенциометрии, спектрофотометрии (ИК-, УФ-, УФ-Vis), спектроскопии ЯМР и кондуктометрии изложено в обзоре [34]. SHEMEQUI находится в свободном доступе на сервере [37]. Для данных УФ-Vis-спектрофотометрии детали расчетов констант устойчивости приведены ранее [34–36].

В настоящей работе рассмотрено несколько моделей равновесий: образование одного комплекса ML, а также наряду с ним или без него образование комплекса M<sub>2</sub>L или ML<sub>2</sub>, где M – ион металла, L – лиганд. В качестве критериев выбора модели равновесных реакций, вполне соответствующей эксперименту, использовали R-фактор Гамильтона (HRF) и коэффициент детерминации ( $R_{det}^2$ ):

**Таблица 1.** Комплексообразование лигандов L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup> с Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ацетонитриле при 298 К: интервалы начальных концентраций (ммоль/л) реагентов в растворе

№	Лиганд	Титрование лиганда солью кадмия			Титрование соли кадмия лигандом		
		C <sub>Cd</sub> <sup>o</sup>	C <sub>L</sub> <sup>o</sup>	n*	C <sub>Cd</sub> <sup>o</sup>	C <sub>L</sub> <sup>o</sup>	n
1	L <sup>3</sup>	0.0097–0.19	0.093–0.082	22	0.15–0.13	0.0061–0.19	28
2		0.020–0.52	0.19–0.18	28	0.19–0.18	0.0091–0.18	18
3	L <sup>2</sup>	0.032–0.70	0.33–0.29	26	0.32–0.27	0.031–0.69	26
4					0.40–0.37	0.040–0.76	20
5					0.19–0.18	0.040–0.76	20

\* n – число экспериментальных точек.

$$HRF = 100 \times \left[ \frac{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2}{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i})^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$R_{\text{det}}^2 = 1 - \frac{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - A_{\lambda,i})^2}{\sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n (A_{\text{exp},\lambda,i} - \langle A_{\text{exp}} \rangle)^2},$$

где

$$\langle A_{\text{exp}} \rangle = \frac{1}{mn} \sum_{\lambda} \sum_{i=1}^n A_{\text{exp},\lambda,i},$$

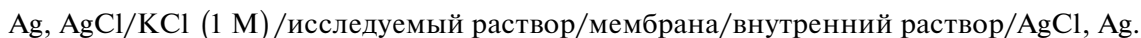
n – число точек экспериментальных данных, m – число длин волн, используемых для расчетов, A<sub>exp, λ</sub> и A<sub>λ</sub> – экспериментальные и рассчитанные поглощения для модели равновесий при определенной длине волны λ соответственно.

Средние величины констант устойчивости комплексов определены по 12 (L<sup>2</sup>) и 16 (L<sup>3</sup>) их оценкам, полученным с использованием четырех титрований и четырех расчетных алгоритмов программы CHEMQUI [34, 37]. Модели равновесий с образованием в растворе двух комплексов Cd<sup>2+</sup>L и Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>L (L<sup>3</sup>) и одного комплекса Cd<sup>2+</sup>L (L<sup>2</sup>) наи-

лучшим образом согласуются с экспериментальными данными: фактор HRF изменяется в интервале от 0.142 до 0.378% (L<sup>2</sup>) и от 0.289 до 0.665% (L<sup>3</sup>), а коэффициент R<sub>det</sub><sup>2</sup> – от 0.9999 до 1 (L<sup>2</sup>) и от 0.9969 до 1 (L<sup>3</sup>).

ЭДС измеряли рН-ионометром ОР-300 (Radelkis). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ОР-0820Р “Раделкис”. Электроаналитические параметры мембраны ИСЭ определяли согласно рекомендациям IUPAC [38] при рН 5–7. Пластифицированные полимерные мембраны для ИСЭ, содержащие L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> в качестве активных компонентов, готовили по известной методике [39]. В качестве пластификатора применяли ДБФ, в качестве липофильной добавки – дигидрат тетраакис(4-фторфенил)бората натрия. Для получения электродных характеристик использовали калибровочные растворы Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 10<sup>-7</sup>–10<sup>-1</sup> моль/л, которые готовили методом последовательного разбавления исходного раствора 0.1 М Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> перед измерениями. Мембраны ИСЭ предварительно вымачивали в 0.01 М водных растворах Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в течение суток.

При исследовании электродных характеристик мембраны ИСЭ использовали следующую гальваническую цепь:



**РСА.** Экспериментальные данные для соединений [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I), [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O (II) и [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (III) получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 (λ(MoK<sub>α</sub>), графитовый монохроматор, ЦКП ИОНХ РАН) [40] (табл. 2). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам (программа SADABS) [41]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Атомы водоро-

да фосфорильных лигандов и комплекса II рассчитаны из геометрических соображений, атомы водорода двух координированных молекул H<sub>2</sub>O в структуре I локализованы из Фурье-синтеза. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (атомы H молекул H<sub>2</sub>O в I) МНК. Кристалл II оказался centrosymmetric двойником, при уточнении структуры II на длины связей C–C, C–O этиленгликолевой цепочки наложены геометрические ограничения,

Таблица 2. Основные структурные данные и результаты уточнения соединений I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Соединение	I	II	III
<i>T</i> , К	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2	<i>C</i> <sub>с</sub>
<i>a</i> , Å	10.4542(16)	33.809(4)	12.8329(5)
<i>b</i> , Å	36.570(5)	24.521(2)	15.0174(6)
<i>c</i> , Å	10.2023(15)	24.642(2)	17.3860(7)
$\beta$ , град	102.282(2)	131.6770(10)	102.7240(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3811.2(10)	15258(3)	3268.3(2)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>d</i> <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.469	1.684	1.769
$\rho$ , мм <sup>-1</sup>	0.816	2.316	2.685
Размер кристалла, мм	0.36 × 0.30 × 0.10	0.16 × 0.12 × 0.02	0.32 × 0.20 × 0.12
Интервал $\theta$ , град	2.070, 32.204	2.051, 25.350	2.251, 32.130
Интервал индексов	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –54 ≤ <i>k</i> ≤ 51 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–40 ≤ <i>h</i> ≤ 40 –29 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Собранных отражений	45223	61420	20371
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	12567, 0.0367	27834, 0.0249	10280, 0.0162
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$ , %	100.0	99.7	100.0
Max, min пропускание	0.7464, 0.6194	0.7458, 0.5432	0.7464, 0.6301
Ограничения/параметры	12567/0/458	27834/253/657	10280/2/343
GOOF	1.035	1.023	0.989
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0342, 0.0776	0.0924, 0.2396	0.0237, 0.0550
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (весь массив)	0.0471, 0.0830	0.1103, 0.2551	0.0277, 0.0571
Параметр Флэка		0.49(6)	–0.005(6)
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.826, –0.782	1.866, –1.520	1.206, –0.881

атомы O и S уточнены в изотропном приближении с общим тепловым параметром. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [42].

Структурные данные и результаты уточнения соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2172400–2172402); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении комплексообразования кадмия с лигандами L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> нам удалось получить монокристаллы комплексов [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I), [Cd(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][CdI<sub>4</sub>] · 0.5H<sub>2</sub>O (II) и [Cd(μ-L<sup>2</sup>)I<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (III) и методом PCA определить их строение.

В молекулярном комплексе [CdL<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (I) координационное число

(КЧ) атома Cd равно 6 (табл. 3), полиэдр – октаэдр. Все одноименные лиганды (по два H<sub>2</sub>O, NCS и два фосфорильных атома O L<sup>1</sup>) находятся в *цис*-позициях друг к другу. Атом Cd не координирует эфирные атомы O L<sup>1</sup>, поэтому в комплексе присутствует 17-членный металлоцикл (рис. 1a). Энергетическая невыгодность такого металлоцикла снимается образованием четырех водородных связей (BC), указанных в табл. 4, которые приводят к пяти сопряженным циклам (два пятичленных и три семичленных). Ранее подобный 17-членный металлоцикл был найден нами в структуре [NdL<sup>1</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] [43]. Триэтиленгликолевый фрагмент L<sup>1</sup> в I имеет обычную (*t-t-g*)<sub>3</sub> конформацию. Атомы H второй молекулы H<sub>2</sub>O участвуют в BC с соседним комплексом, что приводит к образованию 1D-цепи, параллельной оси *z*.

**Таблица 3.** Длины связей Cd–X (Å) в структурах I–III

Связь	Расстояние
I	
Cd(1)–O(1)	2.2464(13)
Cd(1)–N(1)	2.2713(16)
Cd(1)–N(2)	2.2749(17)
Cd(1)–O(6)	2.2868(13)
Cd(1)–O(2w)	2.3081(14)
Cd(1)–O(1w)	2.3404(14)
II	
Cd(1)–O(12)	2.182(15)
Cd(1)–O(6)	2.192(16)
Cd(1)–O(1)	2.259(18)
Cd(1)–O(31)	2.27(2)
Cd(1)–O(7)	2.295(17)
Cd(1)–O(32)	2.33(2)
Cd(2)–O(34)	2.20(2)
Cd(2)–O(13)	2.219(18)
Cd(2)–O(24)	2.223(15)
Cd(2)–O(19)	2.282(16)
Cd(2)–O(33)	2.29(2)
Cd(2)–O(18)	2.292(16)
III	
Cd(1)–O(4) ( $x - 1/2, y - 1/2, z$ )	2.177(3)
Cd(1)–O(1)	2.183(3)
Cd(1)–I(2)	2.7024(4)
Cd(1)–I(1)	2.7053(4)

Структура II образована катионными и анионными комплексами  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  и молекулами кристаллизационной воды. Все четыре кристаллографически независимых тетраэдрических анионных комплекса, как и кристаллизационная молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , разупорядочены. Два независимых катионных комплекса упорядочены и имеют одинаковое строение (рис. 16) – атомы O молекул кристаллизационной воды находятся в *цис*-положениях, КЧ(Cd) = 6, полиэдр –

октаэдр. Как и в случае структуры I, в II образуются внутримолекулярные ВС.

Структура III образована 1D-цепями  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)\text{I}_2]_n$ , параллельными вектору  $[1-10]$  (рис. 2). КЧ(Cd) = 4, полиэдр – тетраэдр. В CCDC (version 5.43, november 2021) [44] присутствуют 11 комплексов Cd с лигандами, имеющими по две дифенилфосфорильные концевые группы [28–31, 45]. Из 11 соединений в трех образуются димерные комплексы [28], в семи – мостиковый бис(фосфорильный) лиган объединяет атомы Cd в 1D-цепи, а в одном соединении  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\mu\text{-SCN})(\mu\text{-dprpe})]_n$  (dprpe – 1,2-бис(дифенилфосфорил)этан) [45] совместное действие мостиковых лигандов dprpe и NCS образует 2D-структуру. И лишь в полученных нами структурах I и II найдены моноядерные комплексы. Можно предположить, что в растворе существует равновесие различных форм, а природа растворителя и условия кристаллизации приводят к выделению соединения того или иного строения.

В ИК-спектрах отнесение основных колебательных частот  $\text{L}^1$  и его комплексов с РЗЭ уже было проведено ранее [43]. Спектры некоординированных подандов  $\text{L}^1$  и  $\text{L}^2$  в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в целом аналогичны. Сравнение спектров  $\text{L}^1$  и  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , а также  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CdI}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{L}^2$  и  $[\text{Cd}(\mu\text{-L}^2)\text{I}_2]_n$  показывает, что комплексообразование с катионом кадмия, так же как и в случае комплексов с РЗЭ, приводит к понижению частоты  $\nu(\text{P}=\text{O})$  на  $\sim 26 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1188 \rightarrow \sim 1162 \text{ cm}^{-1}$ ), что свидетельствует о координации двух фосфорильных атомов кислорода и хорошо согласуется с результатами РСА. Полосы валентных колебаний координированных молекул воды в комплексах фиксируются около 3455  $\text{cm}^{-1}$ .

Электронные спектры поглощения (ЭСП) лигандов  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$  во многом идентичны спектрам фосфорилподандов и цикленсодержащих соединений с такими же дифенилфосфорильными заместителями [35, 46, 47]. В ЭСП лигандов  $\text{L}^2$  и  $\text{L}^3$  и их комплексов с нитратом кадмия в ацетонитриле имеется узкая интенсивная полоса ( $\lg \epsilon \approx 4.8$ ) при 210 нм и полосы средней интенсивности ( $\lg \epsilon \approx 4$ ) в области 267 нм, обусловленные  $\pi\text{-}\pi^*$ -

**Таблица 4.** Геометрия водородных связей (Å, °) в структуре I

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(1w)–H(1w)...O(4)	0.84(3)	2.41(3)	3.0426(19)	133(2)
O(1w)–H(1w)...O(5)	0.84(3)	2.42(3)	3.212(2)	157(2)
O(1w)–H(2w)...O(2)	0.77(3)	2.31(3)	3.029(2)	156(3)
O(1w)–H(2w)...O(3)	0.77(3)	2.38(3)	2.948(2)	132(3)
O(2w)–H(4w)...O(4) ( $x, -y + 1/2, z - 1/2$ )	0.80(3)	1.98(3)	2.774(2)	174(3)
O(2w)–H(3w)...S(1) ( $x, -y + 1/2, z - 1/2$ )	0.77(3)	2.45(3)	3.2200(16)	174(3)

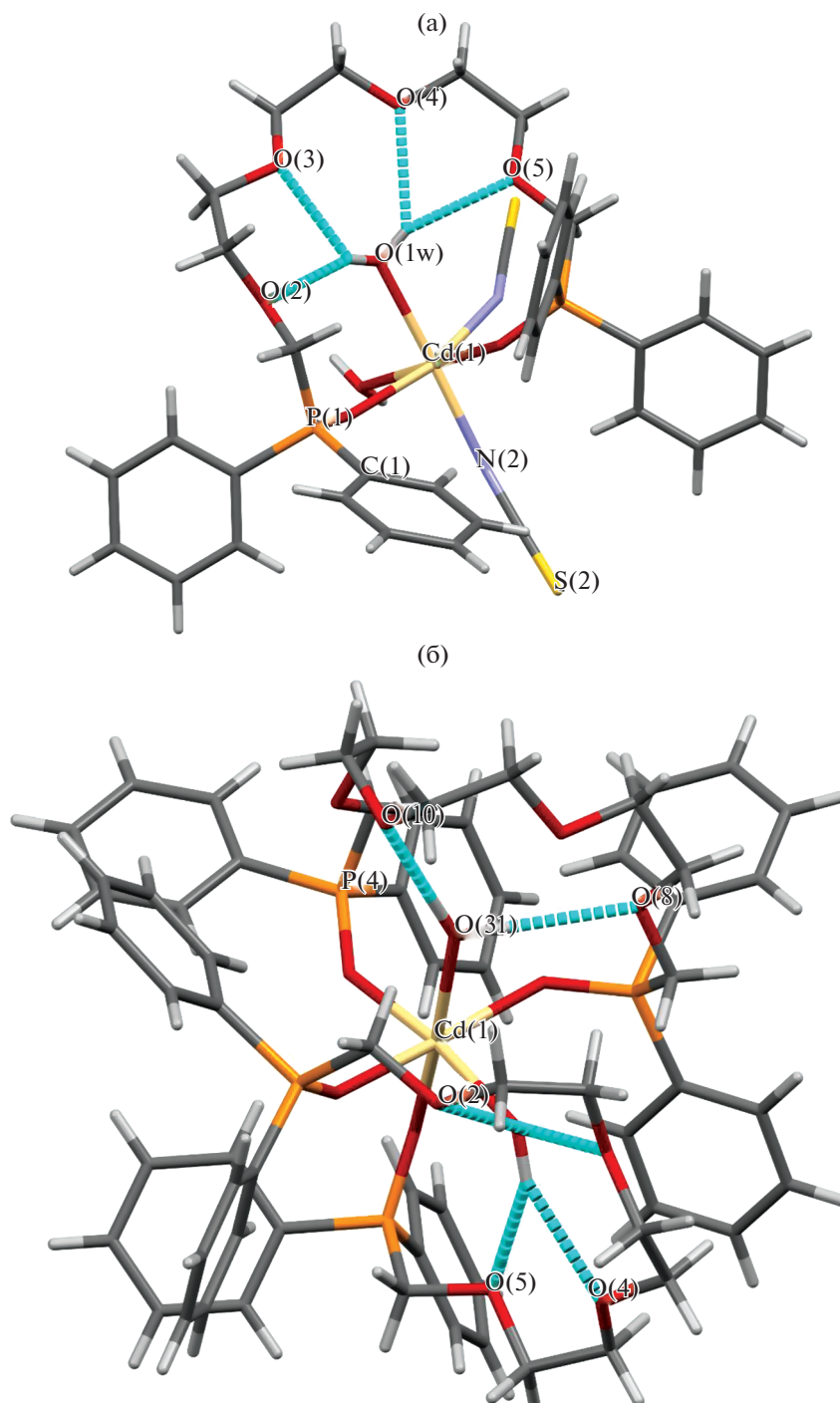


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{CdL}^1(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  в структуре I (а) и комплекса  $[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  в структуре II (б).

электронными переходами бензольных колец. Кроме того, в ЭСП комплекса лиганда  $\text{L}^3$ , имеющего дополнительный пиридиновый фрагмент, присутствует полоса при 290 нм. При титровании лиганда  $\text{L}^3$  нитратом кадмия интенсивность полосы при 290 нм уменьшается, а полоса в области

267 нм увеличивается (рис. 3). При этом наблюдается появление двух изобестических точек при 280 и 260 нм, а кривые титрования выходят на плато при соотношении  $\text{M} : \text{L} \approx 2 : 1$ . Обратное титрование нитрата кадмия лигандом  $\text{L}^3$  также указывает на образование комплекса  $\text{M} : \text{L} \approx 2 : 1$ .

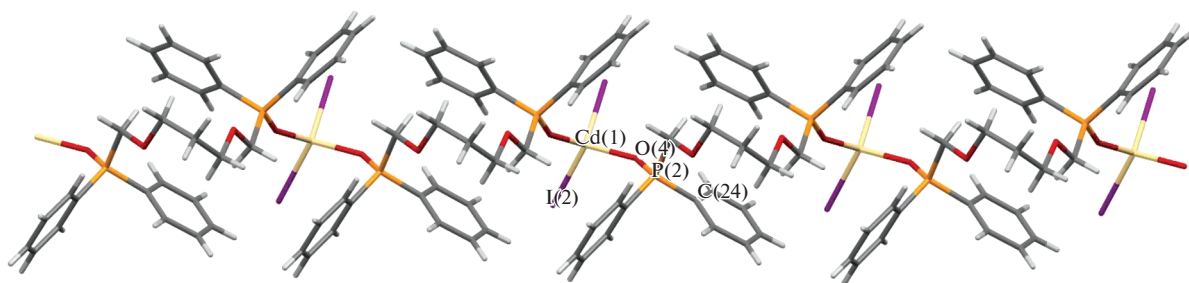


Рис. 2. Строение 1D-цепи  $[Cd(\mu-L^2)I_2]_n$  в структуре III.

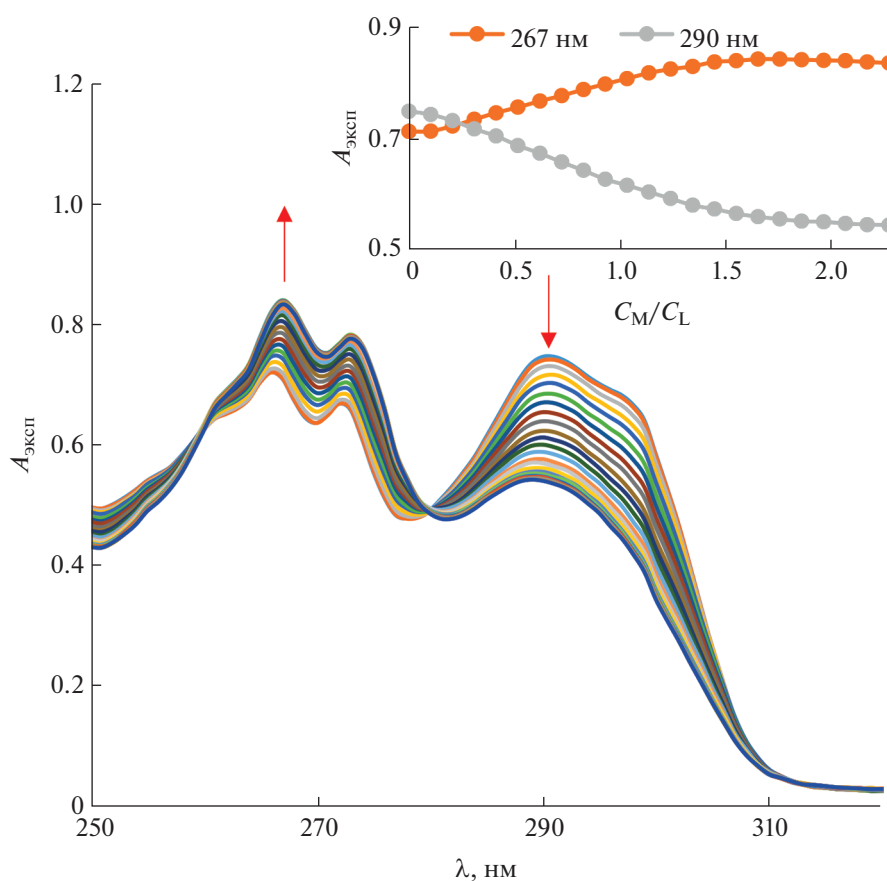


Рис. 3. Электронные спектры поглощения при титровании раствора  $L^3$  в ацетонитриле раствором нитрата кадмия в ацетонитриле,  $c_{L^3} = 9.36 \times 10^{-5}$  моль/л.

При титровании лиганда  $L^2$  на кривых титрования таких ярко выраженных изменений не наблюдается.

В результате моделирования равновесий на основе данных спектрофотометрических титрований с использованием программы CHEMQUI [34, 37] определены константы устойчивости комплексов нитрата кадмия с подандами  $L^3$  и  $L^2$  в ацетонитриле (табл. 5). Поданд  $L^3$  с нитратом кадмия образует комплекс состава 1 : 1 и биядерный

комплекс состава 2 : 1 (M : L). Полные константы устойчивости этих комплексов составляют соответственно  $4.92 \pm 0.11$  и  $9.42 \pm 0.11$ . Поданд  $L^2$  образует только один простой комплекс состава 1 : 1 с умеренной величиной константы устойчивости  $3.98 \pm 0.21$ , которая даже ниже ступенчатой константы  $4.50 \pm 0.16$  образования второго комплекса  $Cd^{2+}_2L$  с лигандом  $L^3$  (табл. 5). Таким образом, поданд  $L^3$  значительно более селективный к кадмию по сравнению с подандом  $L^2$ . Так, при на-



**Таблица 5.** Константы устойчивости комплексов подандов  $L^3$  и  $L^2$  с нитратом кадмия в ацетонитриле при 298 К

№	Равновесная реакция	$\lg\beta^a$	
		$L^3$	$L^2$
1	$Cd^{2+} + L = Cd^{2+}L$	$4.92 \pm 0.11$	$3.98 \pm 0.21$
2	$2Cd^{2+} + L = Cd_2^{2+}L$	$9.42 \pm 0.11$	
3	$Cd^{2+}L + Cd^{2+} = Cd_2^{2+}L$	$4.50 \pm 0.16$	

\* Константы равновесий и их стандартные отклонения, вычисленные по результатам нескольких титрований и расчетов (см. Экспериментальную часть).

чальных концентрациях соли и лиганда 0.1 мМ поданд  $L^3$  связывает в комплексы 85.1% ионов  $Cd^{2+}$ : 43.9% в комплекс  $Cd^{2+}L$  и 41.2% в комплекс  $Cd_2^{2+}L$ . В тех же условиях поданд  $L^2$  связывает в комплекс  $Cd^{2+}L$  37.4% ионов  $Cd^{2+}$ , т.е. в 2.3 раза меньше ионов  $Cd^{2+}$  по сравнению с  $L^3$ .

При комплексообразовании нескольких лигандов с одним и тем же ионом металла с образованием в растворе комплексов различной стехиометрии селективность комплексообразования определенного лиганда  $L^k$  с данным ионом металла можно оценить в соответствии с [34] по формуле:

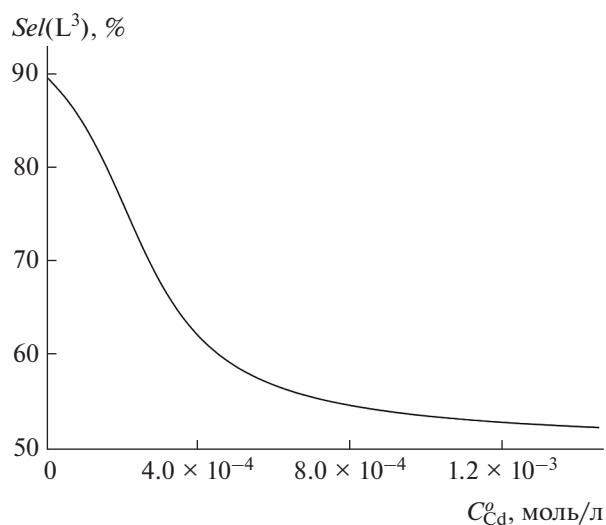
$$Sel(L^k) = \frac{\sum_{i=1}^m v_{ik} C_i^k}{\sum_{r=1}^t \sum_{i=1}^n v_{ir} C_i^r},$$

где  $C_i^k$  ( $C_i^r$ ) – концентрация  $i$ -го комплекса, в состав которого входит лиганд  $L^k$  ( $L^r$ ),  $v_{ik}$  ( $v_{ir}$ ) – стехиометрический коэффициент в  $i$ -м комплексе при лиганде  $L^k$  ( $L^r$ ),  $m$  ( $n$ ) – количество различных комплексов лиганда  $L^k$  ( $L^r$ ) с ионом металла,  $t$  – число всех лигандов  $L^r$ , участвующих в комплексообразовании с металлом. Селективность поданда  $L^3$  к иону  $Cd^{2+}$  была рассчитана с использованием приведенной формулы при аналитических концентрациях 0.1 мМ смеси подандов  $L^3$  и  $L^2$  в растворе. Согласно рис. 4, селективность комплексообразования поданда  $L^3$  превышает 84% при концентрации  $Cd^{2+}$  в растворе ниже 0.1 мМ.

Поданд  $L^3$  имеет всего пять донорных атомов для формирования координационного полиэдра. Можно предположить, что образование биядерного комплекса  $Cd_2^{2+}L$  происходит за счет дотраивания полиэдра анионами  $NO_3^-$  и молекулами растворителя, например, как это имело место, согласно данным РСА, в комплексе 1,5-бис[2-(дифенилфосфорил)феноксид]-3-оксапентана с ка-

тионом натрия, ионный радиус которого близок к радиусу катиона кадмия [48]. Ранее способность образовывать в ацетонитриле комплексы с двумя и тремя ионами щелочных металлов одной молекулой поданда, обеспечивающая его селективность к этому катиону, была отмечена в работах [14, 49–51]. Например, 1,17-бис(дифенилфосфорил)-3,6,9,12,15-пентаоксагептадекан с  $LiNCS$  и  $LiClO_4$  в ацетонитриле образует комплексы  $Li^+L$  и  $Li_2^+L$  [49].

Поиск активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ИСЭ по отношению к катионам различных металлов среди подандов – производных олигоэтиленгликолей, концевые группы которых представляют собой фрагменты 2-фосфорилзамещенных фенолов, проводится уже давно. Исследования показали,



**Рис. 4.** Селективность комплексообразования  $Sel(L^3)$  поданда  $L^3$  с катионом  $Cd^{2+}$  в зависимости от общей концентрации  $Cd^{2+}$ , рассчитанная для смеси лигандов  $L^3$  и  $L^2$  в растворе при их концентрациях  $C_L^o = 0.1$  ммоль/л.

**Таблица 6.** Коэффициенты потенциометрической селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  для лиганда  $L^3$

$M^{n+}$	$K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$
$Li^+$	$3.4 \times 10^{-5}$
$Na^+$	$4.4 \times 10^{-5}$
$K^+$	$4.5 \times 10^{-5}$
$Rb^+$	$4.2 \times 10^{-5}$
$Cs^+$	$2.8 \times 10^{-5}$
$NH_4^+$	$3.4 \times 10^{-5}$
$Ca^{2+}$	$2.5 \times 10^{-4}$
$Mg^{2+}$	$5.2 \times 10^{-5}$
$Sr^{2+}$	$7.5 \times 10^{-4}$
$Ba^{2+}$	$2.1 \times 10^{-4}$
$Co^{2+}$	$4.8 \times 10^{-5}$
$Ni^{2+}$	$4.0 \times 10^{-5}$
$Cu^{2+}$	$2.4 \times 10^{-3}$
$Pb^{2+}$	$1.8 \times 10^{-1}$
$Zn^{2+}$	$3.1 \times 10^{-4}$

что многие из этих соединений проявляют селективность к иону  $Pb^{2+}$  и некоторые из них избирательны к иону  $Li^+$  [26, 28, 52, 53]. Пентадентатные и гексадентатные производные, описанные в [54], оказались селективны к иону  $Ca^{2+}$ . Более конформационно подвижные поданды с дифенилфосфорильными концевыми группами, включая  $L^1$ , показали избирательность к иону  $Cs^+$  [32]. Среди фосфорилподандов с концевыми фрагментами 2-фосфорилзамещенных фенолов [28–31] был найден 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилэтил)фенокси]-3,6-диоксаоктан ( $L^0$ ), показавший кадмиевую селективность.

На ионоселективные свойства поданда влияют различные факторы: длина мостика, соединяющего концевые фосфорильные группы с бензольным кольцом, длина и жесткость этиленгликолевой цепочки. Например, введение циклогексанового или бензольного фрагмента в этиленгликолевую цепочку и закрепление жесткой С-образной формы подандов приводят к заметному изменению мембранно-активных свойств ИСЭ [26]. Считается, что селективно связывать ионы *d*-металлов способны лиганды с донорными атомами азота и серы. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве активного компонента мембраны ИСЭ для определения  $Cd^{2+}$  нами был успешно применен 2,6-бис[2-(дифенилфосфорил)-4-этилфеноксиметил]пиридин ( $L^3$ ). Конформационно подвижные поданды  $L^1$  и  $L^2$  кадмиевую селектив-

ность не показали, что согласуется с результатами определения констант устойчивости комплексов кадмия.

Электродная функция мембраны электрода на основе лиганда  $L^3$  линейна в диапазоне измеряемых концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  моль/л. Угловой коэффициент электродной характеристики составляет 27 мВ, измеренный предел обнаружения –  $2.1 \times 10^{-6}$  моль/л. Электрод обладает достаточно высокой избирательностью по отношению к ионам кадмия в присутствии щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов.

Коэффициенты селективности были определены по методу смешанных растворов на фоне постоянной концентрации мешающих компонентов  $10^{-1}$  моль/л [39]. Значения рассчитанных коэффициентов селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  приведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, значения коэффициентов селективности  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{пот}$  сравнительно высоки не только для щелочных и щелочноземельных металлов, но также для многих переходных металлов. Высокая кадмиевая селективность поданда  $L^3$ , по-видимому, обусловлена образованием в растворе комплексов с высокими константами устойчивости. Данный электрод может быть использован для прямого потенциометрического определения активности ионов кадмия в водных растворах и определения концентрации катионов токсичного металла в сточных и промышленных водах, биологических растворах, а также при решении ряда задач экологического мониторинга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены комплексы кадмия с конформационно подвижными подандами  $L^1$  и  $L^2$ . Структуры  $[CdL^1(NCS)_2(H_2O)_2]$  и  $[Cd(L^2)_2(H_2O)_2][CdI_4] \cdot 0.5H_2O$  являются первыми примерами моноядерных комплексов кадмия с фосфорилподандом с дифенилфосфорильными группами. С более коротким лигандом  $L^2$  иодид кадмия образует 1D-цепи  $[Cd(\mu-L^2)I_2]_n$ . Однако кадмиевую селективность данные лиганды не проявляют, в отличие от впервые синтезированного нами поданда  $L^3$ , имеющего жесткие концевые группы 2-фосфорилзамещенных фенолов и жесткий пиридиновый фрагмент в полиэфирной цепи. Обнаружено, что лиганд  $L^3$  образует в растворе  $MeCN$  устойчивый комплекс не только состава 1 : 1 ( $M : L$ ) ( $\lg\beta_1 = 4.92 \pm 0.11$ ), но и биядерный комплекс состава 2 : 1 ( $\lg\beta_2 = 9.42 \pm 0.11$ ), что приводит к связыванию 85.1% ионов  $Cd^{2+}$  при начальных концентрациях реагентов 0.1 мМ. В тех же условиях поданд  $L^2$  связывает в комплекс 1 : 1

( $\lg\beta_1 = 3.98 \pm 0.21$ ) лишь 37.4% ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Ионоселективные свойства поданда  $\text{L}^3$  по отношению к катиону кадмия превышают свойства ранее описанного поданда  $\text{L}^0$  и других лигандов, в первую очередь краун-эфиров, известных компонентов мембран ИСЭ для анализа кадмия в водных растворах [55].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы статьи выражают благодарность И.Н. Поляковой за проведенный рентгеноструктурный анализ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ, ИФХЭ и ИФАВ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (синтез лигандов – проект № 22-13-00051; определение констант комплексообразования – проект № 21-43-00020, который реализуется совместно с Государственным фондом естественных наук Китая (NSFC), грант партнера № 52061135204).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jha M.K., Kumar V., Jeong J., Lee J.-C.* // Hydrometallurgy. 2012. V. 111–112. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>
2. *Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H. et al.* // Environ. Technol. Innovation. 2021. V. 22. P. 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
3. *Majid A., Maryam B.* Cadmium based II–VI semiconducting nanomaterials: Synthesis routes and strategies. Cham: Springer, 2018.
4. Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants. From Physiology to Remediation / Eds. Hasanuzzaman M., Prasad M.N.V., Fujita M. London: Academic Press, 2019.
5. *Batra S., Awasthi A., Iqbal M., Datta D.* // Rev. Chem. Eng. 2022. V. 38. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0025>
6. *Asrami M.R., Tran N.N., Nigam K.D.P., Hessel V.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 262. Article 118289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118289>
7. *Assaifan A.K., Aijaz M.O., Luqman M. et al.* // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 2831. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03657-2>
8. Cadmium: From Toxicity to Essentiality / Eds. Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. Dordrecht: Springer, 2013.
9. *Isildak Ö., Özbek O.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 2021. V. 51. № 3. P. 218. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1711013>
10. *Özbek O., Isildak Ö.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2021. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1877283>
11. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука СО РАН, 1998.
12. *Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Talan A.S. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 9. P. 1835. [*Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Талан А.С. и др.* // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 9. С. 1480.] <https://doi.org/10.1134/S1070363209090114>
13. *Фёгтле Ф., Вебер Э.* Химия комплексов “гость-хозяин”. Синтез, структуры и применения / Пер. с англ. под ред. Сергиевского В.В. М.: Мир, 1988.
14. *Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans 2. 1998. № 6. P. 1489. <https://doi.org/10.1039/A708245B>
15. *Garifzyanov A.R., Davletshina N.V., Akhmadullina L.I. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 7. P. 1462. [*Гарифзянов А.Р., Давлетшина Н.В., Ахмадуллина Л.И. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. № 7. С. 1171. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18070181> <https://doi.org/10.1134/S1070363218070186>]
16. *Mashhadizadeh M.H., Khani H., Shockravi A., Sadeghpour M.* // Mater. Sci. Eng., C. 2011. V. 31. № 8. P. 1674. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.021>
17. *Walkowiak M., Waszak D., Osińska-Broniarz M., Gierczyk B.* // Polimery. 2011. V. 56. № 4. P. 294.
18. *Gierczyk B., Schroeder G., Cegłowski M.* // React. Funct. Polym. 2011. V. 71. № 4. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.01.007>
19. *Trochimczuk A.W.* // Sep. Sci. Technol. 2002. V. 37. № 14. P. 3201. <https://doi.org/10.1081/SS-120006157>
20. *Dutta R., Ghosh P.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 44. P. 9070. <https://doi.org/10.1039/C5CC01266J>
21. *Sahoo S.K., Kim G.-D., Choi H.-J.* // J. Photochem. Photobiol., C. 2016. V. 27. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.04.004>
22. *Дмитриенко С.Г., Плетнев И.В., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 8. С. 804.
23. *Ivanova I.S., Polyakova I.N., Baulin V.E. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 4. P. 865. [*Иванова И.С., Полякова И.Н., Баулин В.Е. и др.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 679.] <https://doi.org/10.1134/S1070363216040186>
24. *Baulin V.E., Ivanova I.S., Polyakova I.N. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 899. [*Баулин В.Е., Иванова И.С., Полякова И.Н. и др.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 659.] <https://doi.org/10.1134/S1070363215040234>
25. *Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S., Ivanova I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1372. [*Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1353. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100161> <https://doi.org/10.1134/S0036023618100169>]
26. *Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1241. [*Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1298.

- <https://doi.org/10.7868/S0044457X16100135>  
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100132>
27. Charushnikova I.A., Baulin V.E., Fedoseev A.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 3. P. 148. [Чарушникова И.А., Баулин В.Е., Федосеев А.М. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 2. P. 148.] <https://doi.org/10.1134/S1070328410020119>
  28. Ivanova I.S., Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1299. [Иванова И.С., Полякова И.Н., Криворотько Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1308. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1710004X>] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100102>
  29. Ryatova E.N., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 431. [Рятова Е.Н., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 427. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17040158>] <https://doi.org/10.1134/S0036023617040143>
  30. Minacheva L.K., Ivanova I.S., Kireeva I.K. et al. // Crystallogr. Rep. 2000. V. 45. № 1. P. 46. [Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 52.] <https://doi.org/10.1134/1.171136>
  31. Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1143.
  32. Ivanova I.S., Baulin V.E., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2574. [Иванова И.С., Баулин В.Е., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1833. <https://doi.org/10.1134/S107036321711010X>] <https://doi.org/10.1134/S107036321711010X>
  33. Tsvetkov E.N., Evreinov V.I., Bondarenko N.A., Safronova Z.V. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 7. P. 1039. [Цветков Е.Н., Евреинов В.И., Бондаренко Н.А., Сафронова З.В. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 7. С. 1080.]
  34. Solov'ev V.P., Tsvadze A.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S2070205115010153>
  35. Tsebrikova G.S., Polyakova I.N., Solov'ev V.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 478. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.007>
  36. Georg S., Billard I., Ouadi A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 12. P. 4276. <https://doi.org/10.1021/jp9107624>
  37. Соловьев В.П. Программа СHEMEQUI для расчета констант химических равновесий и сопутствующих параметров, исходя из экспериментальных результатов физико-химических методов, таких как УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, калориметрия, потенциометрия и кондуктометрия. <http://vr-solovev.ru/programs/> (5 апреля 2022).
  38. Buck R.P., Lindner E. // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 12. P. 2527. <https://doi.org/10.1351/pac199466122527>
  39. Buhlmann P., Chen L.D. Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes. In Supramolecular Chemistry (eds Gale P.A., Steed J.W.). Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc097>
  40. APEX II and SAINT. Madison (Wisconsin, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
  41. Sheldrick G.M. SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
  42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
  43. Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 384. [Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 403. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16030144>] <https://doi.org/10.1134/S0036023616030141>
  44. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
  45. Yang X.-J., Liu X., Liu Y. et al. // Polyhedron. 2010. V. 29. № 2. P. 934. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.11.004>
  46. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Tsebrikova G.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 497. Article 119095. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119095>
  47. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Ryatova E.N. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2020. V. 69. № 7. P. 1336. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2907-3> [Иванова И.С., Илюхин А.Б., Рятова Е.Н. и др. // Изв. АН Сер. хим. 2020. № 7. С. 1336.]
  48. Minacheva L.K., Ivanova I.S., Kireeva I.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 8. P. 1184. [Миначева Л.К., Иванова И.С., Киреева И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1304.]
  49. Solov'ev V.P., Govorkova L.V., Raevskii O.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 1991. V. 40. № 3. P. 497. [Соловьев В.П., Говоркова Л.В., Раевский О.А. и др. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1991. № 3. С. 575.] <https://doi.org/10.1007/BF00957983>
  50. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. № 9. P. 1493. [Соловьев В.П., Баулин В.Е., Страхова Н.Н., Говоркова Л.В. // Изв. АН Сер. хим. 1994. № 9. С. 1581.] <https://doi.org/10.1007/BF00697134>
  51. Baulin V.E., Solov'ev V.P., Strakhova N.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1996. V. 22. № 4. P. 238. [Баулин В.Е., Соловьев В.П., Страхова Н.Н. и др. // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 4. С. 253.]
  52. Рятова Е.Н., Копытин А.Н., Ильин Е.Г. и др. // Пат. РФ № 2054666. Приоритет от 23.09.93. Дата публикации 20.02.1996.
  53. Ivanova I.S., Plyukhin A.B., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 216. [Иванова И.С., Илюхин А.Б., Полякова И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 181. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020090>] <https://doi.org/10.1134/S0036023619020098>
  54. Petrukhin O.M., Frakiisky Ye.V., Kharitonov A.B. et al. // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 385. P. 125. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00581-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00581-9)
  55. Рятова Е.Н., Баулин В.Е., Иванова И.С., Цивадзе А.Ю. // Пат. РФ № 2688951. Приоритет от 17.07.2018. Дата публикации 23.05.2019.