

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С КРИПТАНДОМ [2.2.2]

© 2024 г. В.А. Исаева^{a, *}, А.С. Католикова^a, Е.И. Погодина^a, Н.Н. Куранова^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 16. 11. 2023 г.

После доработки 12. 12. 2023 г.

Принята к публикации 15. 12. 2023 г.

Методом потенциометрического титрования при $T = 298$ К определены константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах с переменным содержанием органического соразтворителя. Установлено, что устойчивость моноядерного криптата никеля(II) уменьшается с повышением концентрации диметилсульфоксида в растворе, устойчивость биядерного комплекса возрастает. В области высоких концентраций диметилсульфоксида наблюдается также рост устойчивости протонированного криптата никеля(II). С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в смесях вода – диметилсульфоксид в изменение устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2].

Ключевые слова: криптан [2.2.2], никель(II), константа устойчивости комплекса, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453724080025, **EDN:** PKZHKY

Криптанты представляют собой бициклические трехмерные соединения, специфическим свойством которых является высокая селективность связывания ионов. Координационные предпочтения, которые демонстрируют криптанты в процессах комплексообразования, позволяют использовать эти макроциклы для выделения неустойчивых химических соединений [1–3], для избирательных каталитических и различных межфазных процессов [4–7], в медицине для селективного связывания в комплексные соединения радиоактивных ионов, в качестве лиганда для контрастных веществ для МРТ [8–10], находят применение криптанты также как ионофоры [11], в электрохимии [12], для мониторинга состояния окружающей среды и решения экологических проблем [13, 14]. Неводные и водно-органические растворители используются для проведения процессов с участием криптанов [6, 7], для оптимизации условий синтеза макроциклов и их комплексных соединений [15–17]. Соответственно, изучение влияния состава растворителя на устойчивость криптатных комплексов может быть полезно для решения практических задач, а также представляет теоретический интерес для установления взаимосвязи процессов сольватации и комплексообразования. В настоящей работе

поставлена задача определить константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости комплексов никеля(II) с криптаном [2.2.2] определяли при температуре 298 К методом потенциометрического титрования, используя стеклянный и хлорсеребряный электроды. Внутренний раствор электрода сравнения готовился на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя соответствующего состава.

Потенциометрическое титрование в каждой точке составов водно-диметилсульфоксидного растворителя проводили по двум методикам.

Методика 1. В ячейке находился раствор криптана [2.2.2] с начальной концентрацией 5×10^{-3} моль/л. Титрантом являлся раствор, содержащий перхлорат никеля(II) с концентрацией 3×10^{-2} моль/л и хлорную кислоту с концентрацией 5×10^{-2} моль/л.

Методика 2. В ячейке находился раствор криптана [2.2.2] с начальной концентрацией 5×10^{-3} моль/л. Титрантом являлся раствор,

содержащий перхлорат никеля(II) с концентрацией 6×10^{-2} моль/л и хлорную кислоту с концентрацией 1.5×10^{-2} моль/л.

Эксперимент проводили без использования фоновго электролита, ионная сила (μ) раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.04, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Погрешность определения констант оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов параллельных опытов по каждой из методик.

В работе использовали криптанд[2.2.2] (Merck KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), хлорную кислоту ("х. ч."), перхлорат никеля(II) ("х. ч."), диметилсульфоксид (ДМСО) ("х. ч."). Концентрацию HClO_4 определяли титрованием точных навесок буры в присутствии метилового оранжевого. Содержание основного вещества в $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяли титрованием гексагидрата перхлората никеля(II) раствором трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора мурексида.

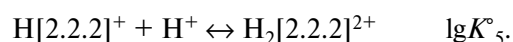
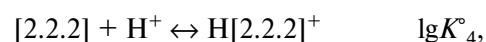
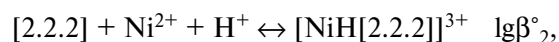
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Криптант[2.2.2] — полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Помещаясь внутрь полости макроцикла, ион никеля(II) образует комплекс с криптандом[2.2.2] состава 1:1. Константа устойчивости мооядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водном растворе определена в работах [18] ($\lg K_1 \leq 3.5$ при $T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) и [19] ($\lg K_1 = 4.4$ при $T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.05((\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4)$). При изучении комплексообразования ионов меди(II) и цинка(II) с криптандами было установлено, что в растворе могут образовываться не только мооядерные, но также биядерные и протонированные криптантные комплексы [18, 20, 21]. В доступной литературе сведений о биядерных и протонированных криптатах никеля(II) нами не обнаружено. В настоящей работе при выборе концентрационных условий проведения потенциометрического титрования и при математической обработке результатов эксперимента по программе РНМЕТР [22] учитывали вероятность формирования в растворе криптатов никеля(II) трех видов. Процессы комплексообразования криптанда[2.2.2] с ионами металлов сопровождаются реакциями протонирования лиганда. Схему протекающих в растворе равновесных

процессов с участием криптанда[2.2.2] можно представить следующим образом:



При расчете констант устойчивости комплексов по программе РНМЕТР [22] учитывали также протекание процесса автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя, константы равновесия которого приведены в работе [23]. Константы протонирования криптанда[2.2.2] в водно-диметилсульфоксидных растворах взяты из работы [24]. Ввиду высокой корреляции определяемых величин одновременный расчет констант $\lg K^\circ_1$, $\lg \beta^\circ_2$ и $\lg K^\circ_3$ по данным одного титрования не представлялся возможным. Поэтому результаты титрования по методике 1, проведенного в условиях отсутствия избытка концентрации иона никеля(II) относительно лиганда, использовали для расчета констант устойчивости мооядерного и протонированного комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2]. Полученные значения $\lg K^\circ_1$ и $\lg \beta^\circ_2$ использовали при расчете константы устойчивости биядерного криптата никеля(II), исходя из данных титрования по методике 2, обеспечивающей избыток концентрации иона-комплексобразователя относительно концентрации лиганда, что обуславливало возможность образования в растворе трех видов криптантных комплексов.

Полученные константы устойчивости мооядерного, протонированного и биядерного комплексов никеля(II) с криптандом[2.2.2] в водных растворах диметилсульфоксида представлены в табл. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора, построенные с использованием программы KEV [25], демонстрируют малый выход протонированного и биядерного криптатов никеля(II) как в водном, так и водно-диметилсульфоксидном растворах (рис. 1), что обуславливало высокую погрешность определения их констант устойчивости. В работах [18, 20, 26] авторы также указывают на большую погрешность определения констант устойчивости протонированных и биядерных комплексов металлов с криптандами.

Данные табл. 1 показывают, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворе

Таблица 1. Константы устойчивости моноядерного, протонированного и биядерного комплексов криптанда[2.2.2] с никелем(II) в водном и водно-диметилсульфоксидных растворах, $T = 298$ К

$X_{\text{ДМСО}}$, мол. доли	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\lg K_1 \pm 0.09$	4.58	4.36	4.16	4.01	3.82	3.64	3.59
$\lg \beta_2$	11.7 ± 0.2	11.6 ± 0.2	11.6 ± 0.2	11.9 ± 0.2	12.2 ± 0.2	12.3 ± 0.3	12.5 ± 0.3
$\lg K_3$	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.7 ± 0.2	3.1 ± 0.2	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.4	3.2 ± 0.4

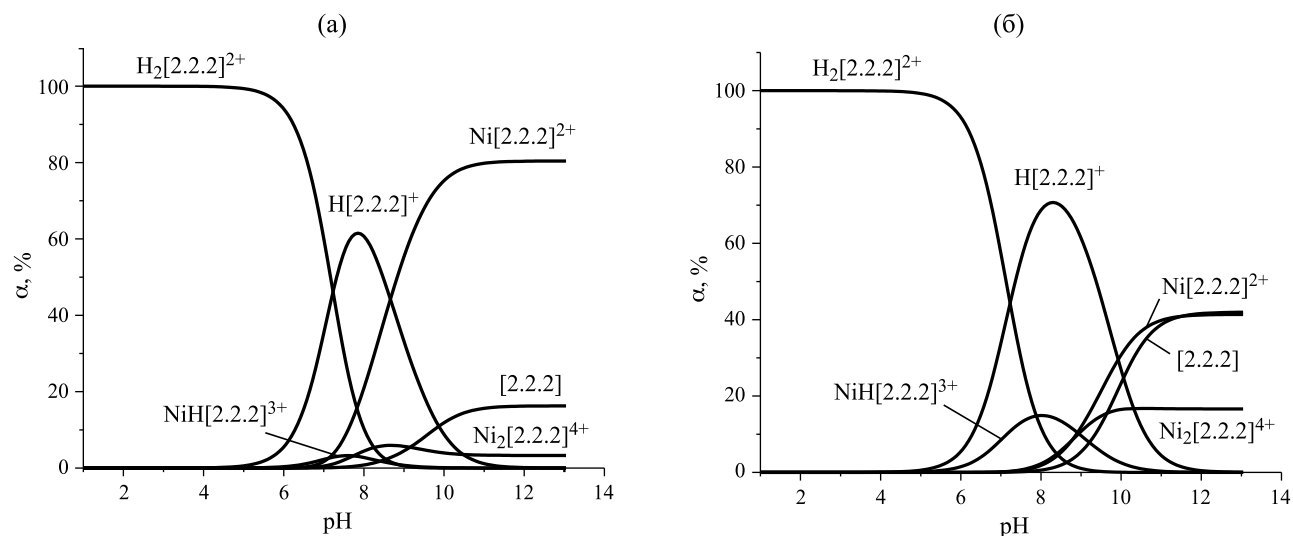


Рис. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении Ni^{2+} : криптанд[2.2.2] равном 1:1 в водном растворе (а) и водно-диметилсульфоксидном растворе ($X_{\text{ДМСО}} = 0.6$ мол. доли) (б).

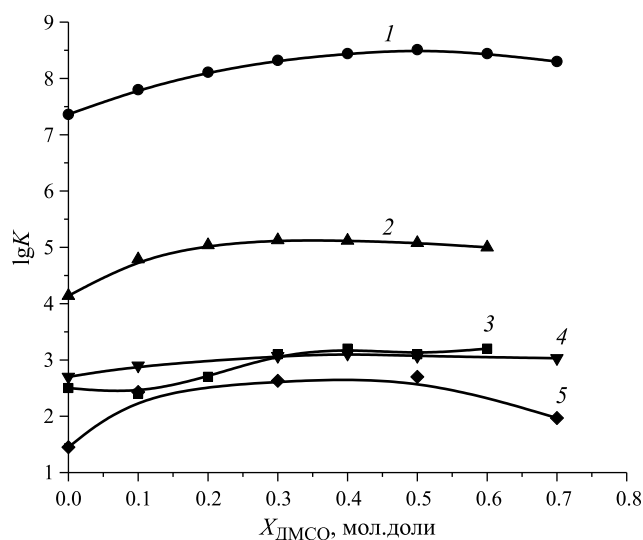


Рис. 2. Константы устойчивости в водных растворах диметилсульфоксида комплексов никеля(II): с этилендиамином ($\mu = 0.0$) [27] (1), с глицилглицинат-ионом ($\mu = 0.1$) [28] (2), с криптандом[2.2.2] (биядерный) ($\mu \rightarrow 0.0$) (3), с аммиаком ($\mu = 0.0$) [27] (4), с никотинамидом ($\mu = 0.25$) [29] (5), $T = 298$ К.

способствует снижению устойчивости моноядерного комплекса и упрочнению биядерного криптата никеля(II). Изменение константы устойчивости протонированного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] с повышением содержания ДМСО идет симбатно с изменением константы протонирования лиганда [24].

Литературные данные свидетельствуют, что при увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе устойчивость комплексов никеля(II) с N- и N-О-донорными лигандами возрастает [27–29]. При образовании биядерного криптата никеля(II) предпочтительней является структура, когда второй катион связывается с одним атомом азота криптанда[2.2.2] снаружи макроцикла [30], поэтому в водно-диметилсульфоксидных смесях наблюдается схожий характер изменения ступенчатой константы устойчивости биядерного комплекса никеля(II) с криптандом[2.2.2] и констант устойчивости комплексов Ni^{2+} с прочими азотсодержащими лигандами (рис. 2).

С повышением содержания ДМСО в растворе уменьшение устойчивости моноядерного криптата никеля(II) наблюдается не только для иона

Таблица 2. Константы устойчивости моноядерных комплексов криптанда[2.2.2] с ионами двухвалентных переходных металлов в водных, смешанных и неводных растворах, $T = 298$ К (CH_3CN – ацетонитрил, EtOH – этанол, MeOH – метанол)

Среда	Вода	CH_3CN	EtOH 0.4 мол. доли	MeOH	ДМСО 0.6 мол. доли	ДМСО
$\text{Ni}[2.2.2]^{2+}$	4.58	4.56 [33]	5.67 [26]		3.59	< 2 [32]
$\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$	6.68 [21]	17.8 [32]	7.14 [21]	8.59 [20]		5.1 [32]
$\text{Zn}[2.2.2]^{2+}$	2.8 [19]	> 9.5 [32]		< 4.1 [20]		
$\text{Co}[2.2.2]^{2+}$	2.8 [19]	3.2 [33]				
$\text{Cd}[2.2.2]^{2+}$	7.4 [19]	19.8 [32]		9.6 [32]		3.6 [32]
$\text{Pb}[2.2.2]^{2+}$	12.72 [18]	26.3 [32]		20.1 [32]		7.23 [31]
$\text{Hg}[2.2.2]^{2+}$	18.2 [32]	20.9 [33]				15.1 [32]

никеля(II). В диметилсульфоксидных растворах меньшее [31, 32], чем в водной среде [18, 19, 21], значение константы устойчивости моноядерных комплексов с криптандом[2.2.2] установлено для ионов меди(II), кадмия(II), свинца(II) (табл. 2). При этом в таких растворителях, как ацетонитрил [32, 33], метанол [20, 32], водно-этанольные смеси [21, 26], в превалирующем большинстве случаев наблюдается рост устойчивости моноядерных криптантных комплексов с ионами переходных металлов (табл. 2).

Причины различного влияния состава растворителя на устойчивость моноядерных криптантных комплексов вытекают из анализа вкладов пересольватации участников координационного равновесия в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования:

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{MeL}]^{2+n}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{L}^{n-}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Me}^{2+}), \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ_{\text{r1}} = -2.303 RT(\lg K^\circ_{\text{lmix}} - \lg K^\circ_{\text{lw}}), \quad (2)$$

где $\lg K^\circ_{\text{lmix}}$, $\lg K^\circ_{\text{lw}}$ – константы устойчивости комплексной частицы в водно-органическом растворителе и в воде соответственно, L – лиганд, Me – металл, n – заряд лиганда.

При комплексообразовании ионов переходных металлов с алифатическими N- и N-O-донорными лигандами повышение устойчивости их комплексов в водно-органических растворителях определяется в основном ослаблением сольватации лиганда [27, 28]. При образовании комплекса с криптандом ион металла, попадая внутрь макроцикла, экранируется трехмерной полостью от растворителя. Исходя из этого, полагают [32–35], что при образовании моноядерных криптантных комплексов с металлами в смешанных и неводных растворителях изменение ΔG° реакции

образования комплексов должно определяться в основном изменением энергии Гиббса переноса иона металла из воды в водно-органический (органический) растворитель. Перенос ионов двухвалентных переходных металлов из воды в метанол, ацетонитрил, водно-этанольный растворитель характеризуется положительным значением величины $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ [36], при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям и ДМСО энергия Гиббса переноса ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} [36], Co^{2+} [37] имеет отрицательное значение, что соотносится с характером изменения констант устойчивости комплексов $\text{Me}[2.2.2]^{2+}$ в указанных средах (табл. 2).

Сведений об изменении энергии Гиббса переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель в литературе нами не найдено. Однако, используя данные о растворимости хлорида никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях с различным содержанием ДМСО, приведенные в работе [38], можно рассчитать величины ΔG переноса NiCl_2 на основе уравнения:

$$\Delta_{\text{tr}}G = -2.303 RT \lg C_{\text{mix}}/C_{\text{w}}, \quad (3)$$

где C_{mix} , C_{w} – растворимость NiCl_2 (моль/л) в водно-диметилсульфоксидном растворителе и в воде соответственно.

Растворимость хлорида никеля(II) в смесях вода-ДМСО при температуре 298 К приведена в работе [38] в единицах измерения “моль/100 моль растворителя” и пересчитана нами в единицы измерения “моль/л растворителя” с учетом плотности водно-диметилсульфоксидных смесей [39]. В молярную концентрацию сделать пересчет данных [38] не представляется возможным, поэтому в уравнении (3) допускали погрешность, используя величины C_{mix} , C_{w} в единицах измерения “моль/л растворителя”. Полагаем, при делении ($C_{\text{mix}}/C_{\text{w}}$) эта погрешность в значительной мере нивелируется.

Таблица 3. Изменение энергии Гиббса переноса иона Ni^{2+} из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель, $T = 298 \text{ K}$

$X_{\text{ДМСО}}$, мол. доли	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, кДж/моль	–9.1	–15.8	–26.2	–35.5	–42.6	–46.8	–53.0	–57.9	–64.8	–72.1

На основе полученных значений $\Delta_{\text{tr}}G(\text{NiCl}_2)$ и значений ΔG° переноса хлорид-иона из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель [40] посредством деления на ионные составляющие рассчитали энергию Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в смеси воды с ДМСО (табл. 3):

$$\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+}) = \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{NiCl}_2) - 2\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cl}^-). \quad (4)$$

Поскольку в уравнении (4) величины $\Delta_{\text{tr}}G(\text{NiCl}_2)$ использовали как стандартные значения, данные табл. 3 рассматриваем в качестве оценочных значений параметров переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель. Сравнение с литературными данными показывает, что значения $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ иона никеля(II) из воды в растворитель вода-диметилсульфоксид сопоставимы с ΔG° переноса в данный растворитель ионов других двухвалентных d -металлов [36, 37].

Как показывает рис. 3а, усиление сольватации иона никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях, способствует снижению устойчивости его моноядерного комплекса с криптаном[2.2.2].

При анализе вкладов пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования ионов металлов с трехмерными макроциклами в смешанных и неводных растворителях имеется возможность использования “криптанного допущения”, основанного на предположении о равенстве термодинамических характеристик пересольватации криптанда и его комплекса с металлом [33–35]. Предположение находит подтверждение для процессов комплексообразования криптанов с большинством одновалентных ионов [33–35], однако при формировании комплексов с двухвалентными катионами применимость “криптанного допущения” вызывает затруднения [33]. Значительное отклонение от “криптанного допущения” отчасти объясняется тем, что, в отличие от одновалентных ионов, включение двухвалентного катиона внутрь полости криптанда требует больших структурных изменений макроцикла [30, 33]. К тому же, несмотря на локализацию катиона металла в макроциклической полости при комплексообразовании, сохраняется его частичная доступность для сольватации [30, 33, 34, 41]. С учетом этого следует принимать во внимание различное влияние природы растворителей на процессы пересольватации нейтральных лигандов и заряженных частиц. Перенос

незаряженных лигандов из воды в спиртовые и водно-спиртовые растворители (алифатических аминов [42, 43], криптанда[2.2.2] [33, 44]) характеризуется положительным значением изменения энергии Гиббса, как и перенос катионов переходных металлов [36, 45] и катионных комплексов [46–48]. Поэтому в водно-этанольных растворах различие в значениях изменения энергии Гиббса переноса свободного криптанда[2.2.2] и его комплекса с ионом металла (Ni^{2+} , Cu^{2+} [21, 26]) незначительно. Полярные апротонные растворители, такие как диметилсульфоксид, диметилформамид, плохо сольватируют нейтральные частицы [43, 49], но сильно взаимодействуют с катионами [36, 37, 50, 51], поэтому в водно-диметилсульфоксидных растворах разница ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2])$) существенно отлична от нуля (рис. 3а). Перенос свободного криптанда[2.2.2] из воды в диметилсульфоксид характеризуется $\Delta_{\text{tr}}G^\circ = 6.44 \text{ кДж/моль}$ [33], позволяя полагать, что $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ криптанда[2.2.2] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси является положительной величиной, не превышающей указанное выше значение. Соответственно, энергия Гиббса переноса комплексного иона $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$ из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси вносит основной вклад в отрицательное значение величины ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2])$), свидетельствуя об усилении сольватации моноядерного криптата никеля(II). При образовании протонированного криптата никеля(II) наблюдается еще большее различие в значениях энергий Гиббса переноса комплексной частицы $[\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}$ и свободного криптанда[2.2.2] (рис. 3б). При образовании $[\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}$ разница ($(\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - (\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}))$) в водно-диметилсульфоксидном растворителе более отрицательна, чем величина $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, что способствует росту устойчивости биядерного криптата никеля[2.2.2] (рис. 3в).

Таким образом в настоящей работе установлено, что в водно-диметилсульфоксидных растворах увеличение концентрации органического со-растворителя приводит к снижению устойчивости моноядерного комплекса никеля(II) с криптаном[2.2.2]. Рассчитанное с использованием литературных данных значение энергии Гиббса переноса иона никеля(II) из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси свидетельствует о усилении сольватации катиона металла в данном растворителе, что является определяющим фактором уменьшения

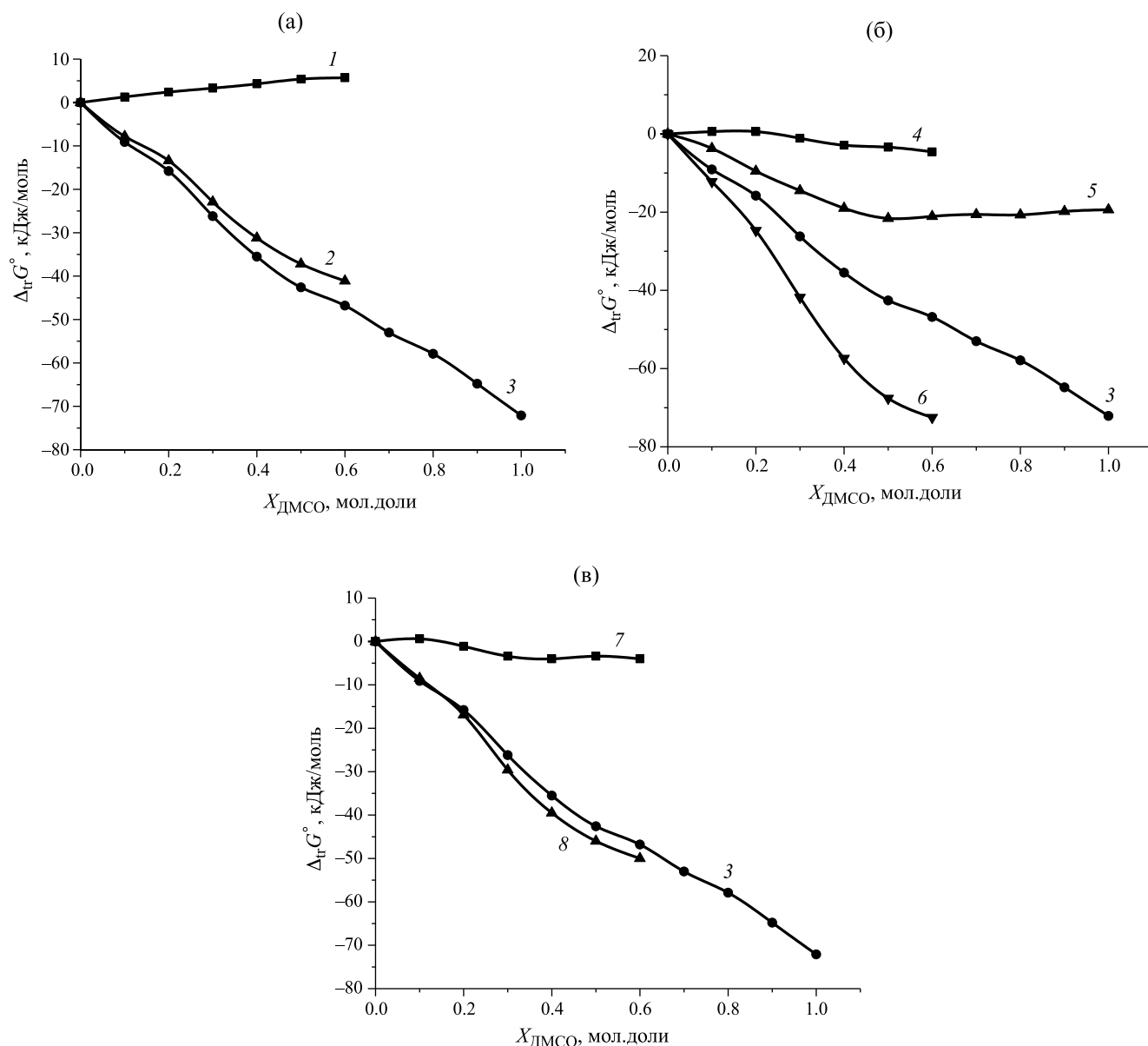


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакций образования моноядерного (а), протонированного (б) и биядерного (в) комплексов никеля(II) с криптаном[2.2.2] и изменение энергии Гиббса переноса реагентов из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси: 1 – $\Delta_r G^\circ_{r1}$, 2 – $(\Delta_r G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_r G^\circ([2.2.2]))$, 3 – $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$, 4 – $\Delta_r G^\circ_{r2}$, $(\Delta_r G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_r G^\circ([2.2.2]))$, 5 – $\Delta_r G^\circ(\text{H}^+)$, 6 – $(\Delta_r G^\circ([\text{NiH}[2.2.2]]^{3+}) - \Delta_r G^\circ([2.2.2]))$, 7 – $\Delta_r G^\circ_{r3}$, 8 – $(\Delta_r G^\circ([\text{Ni}_2[2.2.2]]^{4+}) - \Delta_r G^\circ([\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}))$.

константы устойчивости $[\text{Ni}[2.2.2]]^{2+}$. Рост устойчивости протонированного и биядерного криптановых комплексов никеля(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах зависит от пересольватации всех участников равновесных процессов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526/>

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным

оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huh D.N., Ciccone S.R., Bekoe S., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 37. P. 16141. <https://doi.org/10.1002/anie.202006393>
2. Jenkins T.F., Woen D.H., Mohanam L.N., et al. // *Organometallics*. 2018. V. 37. № 2. P. 3863. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00557>

3. *Jokel J., Nyben F., Siegmund D., Apfel U.-P.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 14602.
DOI: 10.1039/d1dt02075g
4. *Dalessandro E.V., Pliego J.J.R.* // Mol. Syst. Des. Eng. 2020. V. 5. № 9. P. 1513.
DOI: 10.1039/d0me00112k
5. *Verma A., Tomar K., Bharadwaj P.K.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 1003.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03015
6. *Tyszk-Gumkowska A., Jurczak J.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. № 2. P. 1308.
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02985>
7. *Kirschner S., Peters M., Yuan K., et al.* // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 2661.
DOI: 10.1039/d2sc00303a
8. *Leone L., Guarnieri L., Martinelli J., et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 46. P. 11811.
<https://doi.org/10.1002/chem.202101701>
9. *McDonagh A.W., McNeil B.L., Patrick B.O., Ramogida C.F.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 13. P. 10030.
doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c01274
10. *Bailey M.D., Jin G.-X., Carniato F., et al.* // Chem. A Europ. J. 2021. V. 27. № 9. P. 3114.
<https://doi.org/10.1002/chem.202004450>
11. *Tapia L., Alfonso I., Sola J.* // Org. Biomolec. Chem. 2021. V. 19. № 44. P. 9527.
<https://doi.org/10.1039/d1ob01737c>
12. *Bento M.A., Realista S., Viana A.S., et al.* // Sustainability. 2021. V. 13. P. 4158.
<https://doi.org/10.3390/su13084158>
13. *Li A., Zhai H., Li J., He Q.* // Chem. Lett. 2020. V. 49. P. 1125. doi:10.1246/cl.200409
14. *Salman A.D., Juzsakova T., Jalhoom M.G., et al.* // Materials. 2020. V. 13. P. 5727.
doi:10.3390/ma13245727
15. *Thang P.C., Jungfer M.R., Abram U.* // New J. Chem. 2020. V. 44. № 9. P. 3672.
DOI: 10.1039/c9nj06420f
16. *Poe T.N., Beltran-Leiva M.J., Celis-Barros C., et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 11. P. 7815.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00300>
17. *Zabrodina G.S., Katkova M.A., Rumyantsev R.V., et al.* // Macrocyclics. 2022. T. 15. № 2. C. 109.
DOI: 10.6060/mhc224316z
18. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // Helv. Chim. Acta. 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19770600815>
19. *Buschman H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // J. Coord. Chem. 1997. V. 42. P. 127.
<https://doi.org/10.1080/00958979708045285>
20. *Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M. J.* // Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. № 5. P. 1531.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19790620518>
21. *Исаева В.А., Кипятков К.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 758.
DOI: 10.31857/S0044453721050162
(*Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 5. P. 968.
doi: 10.1134/S0036024421050162)
22. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
23. *Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 349. № 1–3. P. 367.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00191-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00191-8)
24. *Исаева В.А., Гамов Г.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 687.
DOI: 10.31857/S0044453722050132
(*Isaeva V.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 1004.
DOI: 10.1134/S0036024422050132)
25. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
26. *Исаева В.А., Погодина Е.И., Католикова А.С., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 4. С. 505.
DOI: 10.31857/S0044453723040155
(*Isaeva V.A., Pogodina E.I., Katolikova A.S., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 4. P. 651.
DOI: 10.1134/S0036024423040143)
27. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
28. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Граждан К.В., Кипятков К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027.
doi: 10.31857/S0044453721060169
(*Isaeva V.A., Sharnin V.A., Grazhdan K.V., Kipyatkov K.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1350.
doi: 10.1134/S0036024421060169)
29. *Gamov G., Dushina S., Sharnin V., Zavalishin V.* // Cent. Eur. J. Chem. 2013. V. 11. № 12. P. 1959.
DOI: 10.2478/s11532-013-0325-1
30. *Исаева В.А., Гамов Г.А., Католикова А.С., Погодина Е.И.* // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 1. С. 126.
DOI: 10.31857/S0044460X23010146
(*Isaeva V.A., Gamov G.A., Katolikova A.S., Pogodina E.I.* // Russ. J. Gener. Chem. 2023. V. 93. № 1. P. 56.
DOI: 10.1134/S1070363223010085)
31. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5641.
<https://doi.org/10.1021/ja00385a014>
32. *Bessiere J., Lejaille M.F.* // Anal. Lett. 1979. V. 12. № 7. P. 753.
DOI: 10.1080/00032717908059756

33. Marcus Y. // *Rev. Anal. Chem.* 2004. V. 23. № 4. P. 269.
<https://doi.org/10.1515/REVAC.2004.23.4.269>
34. Chantoni M.K., Kolthoff I.M. // *J. Solut. Shem.* 1985. V. 14. № 1. P. 1.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00646725>
35. Cox B.G., Garsia-Rosas J., Schneider H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 6. P. 1384.
<https://doi.org/10.1021/ja00396a016>
36. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
37. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А. // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 5. С. 629.
DOI: 10.31857/S0044457X22050087
(Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 699.
DOI: 10.1134/S0036023622050084)
38. Горбунов А.О., Цырульников Н.А., Тихомирова А.А., и др. // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 4. С. 581.
(Gorbunov A.O., Tsyruľnikov N.A., Tikhomirova A.A., et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. № 4. P. 771.
DOI: 10.1134/S1070363216040022)
39. Рошковский Г.В., Овчинникова Р.А. // *Журн. прикл. химии.* 1982. Т. 55. № 8. С. 1858.
40. Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 9. P. 3880.
<https://doi.org/10.1021/cr068045r>
41. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. // *Конденсирован. среды и межфазн. границы.* 2005. Т. 7. № 2. С. 161.
42. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 1. С. 97.
43. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., и др. *Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя / Под. ред. В.А. Шарнина. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.*
44. Abraham M.H., De Namor A.F.D., Schulz R.A. // *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1.* 1980. V. 76. P. 869.
<https://doi.org/10.1039/F19807600869>
45. Чанкина Т.И., Парфенюк В.И. // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 9. С. 1058.
46. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Координац. химия.* 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
47. Holba V. // *Chem. Papers.* 1999. V. 53. № 4. P. 227.
48. El-Subruiti G.M. // *J. Sol. Chem.* 2002. V. 31. № 5. P. 415.
<https://doi.org/10.1023/A:1015863416229>
49. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 9. С. 2568.
50. Cox B.G. Oxford University Press, 2013. 160 p.
<https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199670512.001.0001>
51. Wells C.F. // *J. Chem. Farad. Trans. 1.* 1981. V. 77. P. 1515.
<https://doi.org/10.1039/F19817701515>