_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ____ СОЕДИНЕНИЯ ____

УДК 541.49+543.420.62+546.73+546.74

ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С УЧАСТИЕМ ЭДТА И 2-АМИНОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2017 г. В. И. Корнев^{*a*}, Г. Ф. Алабдулла, Т. Н. Кропачева, Е. В. Батуева

Удмуртский государственный университет, Россия, 426034 Ижевск, ул. Университетская, 1 ^aE-mail: nah@uni.udm.ru Поступила в редакцию 21.04.2016 г.

Спектрофотометрическим методом исследованы координационные равновесия в системе Co(II)-Ni(II)-2-аминопропановая кислота (HAla)-ЭДТА при различных мольных соотношениях реагентов в широком диапазоне pH. Установлено, что в условиях избытка ионов металлов по отношению к ЭДТА при pH 5–9 в растворе образуются полигетероядерные комплексонаты состава [(CoAla)Edta(NiAla)]^{2–}, [(CoAla₂)Edta(NiAla₂)]^{4–}, [(NiAla₂)Edta(CoAla₂)₂]^{4–}, [(CoAla₂)Edta(NiAla₂)]^{4–}, [(NiAla₂)Edta(CoAla₂)₂]^{4–}, [(CoAla₂)Edta(NiAla₂)]^{4–}, Рассчитаны константы равновесия образования этих комплексов и их полные константы устойчивости. Обсуждены возможные структуры полиядерных комплексонатов.

Ключевые слова: кобальт(II), никель(II), ЭТДА, аланин, спектрофотометрия, полиядерные комплексы.

DOI: 10.7868/S0044457X17050142

Исследование условий образования полиядерных комплексов с участием комплексонов является относительно малоисследованной областью координационной химии [1]. Необходимой предпосылкой для образования таких комплексов является высокая дентатность структурообразующего комплексона, которая не реализуется во внутренней координационной сфере одного иона металла. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), являясь гексадентатным лигандом, обычно образует моноядерные комплексы, однако при избытке двухзарядных ионов металла (Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II)) и в присутствии дополнительных бидентатных лигандов (этилендиамин, оксалат, глицин) становится возможным образование двух-, трех- и даже четырехъядерных комплексонатов [2-4]. Проведенные нами исследования систем Ni(II)–ЭДТА–вторичный лиганд (L), в роли которого выступали аминокислоты, этилендиамин, дипиридил, ИДА, НТА, позволили определить константы устойчивости и оптимальные условия образования полиядерных разнолигандных ком- $[(NiL)_2Edta],$ $[(NiL_2)_2Edta],$ плексов состава $[(NiL_2)_3Edta], [(NiL_2)_4Edta]$ (заряды комплексов опущены) [5-7]. Мостиковая функция хелатирующего лиганда – ЭДТА – позволяет объединять в комплексе и различные ионы металлов, однако условия образования гетерополиядерных комплексонатов требуют дальнейшего изучения.

В развитие этого направления в настоящей работе исследованы равновесия в водных растворах в системе Co(II)—Ni(II)—ЭДТА в условиях избытка ионов металла по отношению к ЭДТА и при наличии стабилизирующего полиядерные комплексонаты дополнительного лиганда (2-аминопропановая кислота (аланин)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процессов комплексообразования в растворах проводили методом спектрофотометрического титрования. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 с использованием специально изготовленной приставки с проточной кюветой с кварцевыми стеклами и толшиной поглошающего слоя 1 см. Такая установка позволяет одновременно определять величину рН и оптическую плотность раствора. Активность ионов водорода измеряли на иономере И-160МИ с использованием рабочего электрода ЭС-10601/7 и электрода сравнения ЭСР-10101. Требуемое значение рН растворов создавали растворами NaOH и HClO₄ (ч. д. а.). Постоянство ионной силы (I = 0.2) поддерживали раствором NaClO₄ (ч. д. а.). Исследования проводили при комнатной температуре $(20 \pm 2)^{\circ}$ C. Растворы солей металлов готовили растворением солей $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде; точную



Рис. 1. Спектры поглощения для системы Co(II)—Ni(II)— HAla—ЭДТА при отношении 1 : 1 : 2 : 1 (*I*): Co²⁺ (*2*), [CoEdta]²⁻ (*3*), [NiEdta]²⁻ (*4*), [(CoAla)Edta(NiAla)]²⁻ (*5*) при рН 4.43. $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{Ni}^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л.

концентрацию ионов металлов в растворе устанавливали комплексонометрически. Растворы ЭДТА (х. ч.) и аланина (х. ч.) готовили растворением препаратов в дистиллированной воде. Математическую обработку результатов проводили с помощью программы HypSpec [8]. Модели комплексов построены с помощью программы ACD/Labs [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За основу исследования комплексообразования в изучаемых системах было принято изменение спектров поглощения (в области 300-1000 нм) систем Co(II)-Ni(II)-HAla-ЭДТА при фиксированных мольных соотношениях компонентов при изменении кислотности среды. Используемая для расчета компьютерная программа Hyper-Spec позволяет для выбранной модели комплексообразования рассчитать константы образования комплексных частиц и их спектральные характеристики путем минимизации (методом итераций) расхождения между экспериментальными и расчетными значениями оптических плотностей для всего спектрального диапазона [8]. При проведении расчетов было рассмотрено большое количество моделей комплексообразования, состоящих из различных наборов комплексных частиц, построенных на основе базовых: М²⁺ (Co²⁺, Ni²⁺), ЭДТА (Edta⁴⁻) и аланин (Ala⁻). Была учтена возможность образования моноядерных однороднолигандных комплексов состава $[MH_iEdta]^{i-2}$ (*i* = 0–2), $[MH_iAla]^{1+i}$ (*i* = 0, 1), $[MAla_i]^{2-i}$ (*i* = 0-3); моноядерных гетеролигандных комплексов состава [MAlaEdta]³⁻, а также гетерополиядерных гетеролигандных комплексов состава $[M_x M'_y Ala_i Edta]^{2x+2y-i-4}$ (x = 1 – 2, y = = 1 - 2; i = 2, 4, 6, 8). При моделировании равновесий использовали фиксированные значения констант гидролиза Co(II) и Ni(II), констант диссоциации ЭДТА и 2-аминопропановой кислоты (аланина), взятые из литературных источников [10]. В ходе первоначального исследования двойных систем (Co(II)-ЭДТА, Co(II)-HAla, Ni(II)-ЭДТА, Ni(II)–HAla) были определены константы устойчивости однороднолигандных комплексов и их спектры поглощения, которые далее при расчете более сложных систем, включающих два иона металла и/или два лиганда, использовались как фиксированные известные величины. Представленные далее зависимости A = f(pH) показаны лишь для наиболее характерных длин волн, отражающих поглощение Co(II) ($\lambda = 490$ нм) или Ni(II) ($\lambda = 985$ нм), хотя фактически при расчете был задействован весь спектр поглощения. В качестве примера на рис. 1 приведено хорошее совпадение экспериментального и расчетного спектров поглощения для одной из изученных систем, а также спектральные вклады в суммарный спектр отдельных компонентов.

Для моделирования равновесий образования гетерополиядерных комплексов Co(II) и Ni(II) необходима информация о моноядерных комплексах. Состав и константы устойчивости этих комплексов для Ni(II) представлены в работах [5, 6], а двойные и тройные системы для Co(II) исследованы в настоящей работе. Математическая обработка кривых A = f(pH) для двойных систем Со(II)-ЭДТА и Со(II)-НАІа показала, что в первой из них образуются средний и монопротонированный комплексонаты, а во второй – средние моно-, бис- и трис-лигандные комплексы (табл. 1). Сравнение констант устойчивости для комплексов Co(II) и Ni(II), установленных в идентичных условиях, показывает, что комплексы Ni(II) более устойчивы, чем комплексы Co(II), что характерно и для многих других лигандов, образующих соединения с данными металлами.

Было установлено, что в системе Co(II)– HAla–ЭДТА при соотношении компонентов, равном 1 : 1 : 1, при pH > 10 выпадает осадок, так же как и в системе Co(II)–ЭДТА, что свидетельствует о гидролизе Co(II). Однако при десятикратном избытке аланина осадок не образуется, поскольку в щелочной среде происходит формирование тройного комплекса по схеме:

$$[CoEdta]^{2-} + Ala^- \rightleftharpoons [CoAlaEdta]^{3-}$$
.

Образование этого гетеролигандного комплекса возможно за счет частичного размыкания двух глициновых циклов комплекса [CoEdta]^{2–}, в результате чего освободившиеся координационные места занимаются анионом аланина. При мольном соотношении компонентов 1:1:2:1 в системе Co(II)–Ni(II)–HAla–ЭДТА в кислой среде преобладают незакомплексованные ионы Co(II) и моноядерные комплексы [NiHEdta]⁻ и [NiEdta]²⁻ (рис. 2a). В интервале 3.0 < pH < 8.0 в системе формируется двухъядерный разнометальный комплекс с максимальной долей накопления $\alpha = 100\%$ при pH > 8.0. (Следует отметить, что здесь и далее величина α рассчитывалась относительно суммарной концентрации обоих металлов.) Образование гетеродвухъядерного комплекса может происходить по следующим возможным уравнениям, константы равновесия которых представлены в табл. 2:

$$[\text{NiEdta}]^{2-} + [\text{CoAla}_2] \xleftarrow{K_1} (1)$$
$$\rightleftharpoons [(\text{NiAla}) \text{Edta}(\text{CoAla})]^{2-},$$

$$[CoEdta]^{2-} + [NiAla_2] \xrightarrow{K_2} (2)$$

$$\Rightarrow [(NiAla)Edta(CoAla)]^{2-},$$

$$[\text{NiAla}]^{+} + [\text{CoAlaEdta}]^{3-} \xleftarrow{K_{3}} (3)$$
$$\rightleftharpoons [(\text{NiAla}) \text{Edta}(\text{CoAla})]^{2-},$$

$$[CoAla]^{+} + [NiAlaEdta]^{3-} \xrightarrow{K_{4}}$$

$$\rightleftharpoons [(NiAla)Edta(CoAla)]^{2-}.$$
(4)

Можно предположить, что октаэдрические сферы ионов Co(II) и Ni(II) в комплексе [(NiAla)Edta(CoAla)]^{2–} связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА, который равноценно связывается с каждым ионом металла тридентатной иминодиацетатной группировкой. Остатки аланина частично донасыщают коорди-

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов Co(II) и Ni(II) с 2-аминопропановой кислотой и ЭДТА (I = 0.2 (NaClO₄), $t = (20 \pm 1)^{\circ}$ C)

Комплекс	Co ²⁺	Ni ²⁺ [6, 7]
Romineke	lgβ	lgβ
[MEdta] ^{2–}	16.31 ± 0.06	18.61 ± 0.05
[MHEdta] ⁻	18.98 ± 0.02	21.60 ± 0.10
[MAla] ⁺	4.38 ± 0.09	6.49 ± 0.02
[MAla ₂]	8.06 ± 0.06	13.91 ± 0.08
[MAla ₃] ⁻	9.64 ± 0.06	22.78 ± 0.14
[MAlaEdta] ^{3–}	21.17 ± 0.05	21.58 ± 0.03

национную сферу металлов, образуя пятичленные хелатные циклы.

При мольном соотношении 1 : 1 : 4 : 1 в системе Co(II)—Ni(II)—HAla—ЭДТА (рис. 26) в кислой среде до pH < 4.0 в растворе преобладают незакомплексованные ионы Co(II), а также кислые и средние моноядерные комплексонаты Ni(II). В области 3.0 < pH < 8.0 формируется гетерометальный комплекс [(NiAla)Edta(CoAla)]^{2–} с максимальной долей накопления 94% при pH 5.0. Второй комплекс – [(NiAla₂)Edta(CoAla₂)]^{4–} – образуется при pH > 5.0 с выходом 100% при pH > 8.0. Образование этого комплекса можно описать следующими частными уравнениями:

$$[NiAla_3]^{-} + [CoAlaEdta]^{3-} \xleftarrow{K_5} (5)$$
$$\rightleftharpoons [(NiAla_2)Edta(CoAla_2)]^{4-},$$



Puc. 2. Зависимость долей накопления (α) и оптической плотности (*A*) от pH в системе Co(II)–Ni(II)–HAla–ЭДТА при соотношении 1 : 1 : 2 : 1 (а) и 1 : 1 : 4 : 1 (б): кривые A = f(pH) для $\lambda = 490$ нм (*I*) и $\lambda = 985$ нм (*2*), Co²⁺ (*3*), Ni²⁺ (*4*), [CoHEdta]⁻ (*5*), [NiHEdta]⁻ (*6*), [CoEdta]²⁻ (*7*), [NiEdta]²⁻ (*8*), [(NiAla)Edta(CoAla)]²⁻ (*9*), [(NiAla)₂Edta(CoAla)₂]⁴⁻ (*10*). $C_{Co^{2+}} = C_{Ni^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л.

Комплекс	Номер уравнения реакции	lg K _i	lgβ
[(CoAla)Edta(NiAla)] ^{2–}	(1)	8.36 ± 0.07	35.03 ± 0.26
[(CoAla)Edta(NiAla)] ^{2–}	(2)	8.87 ± 0.09	
[(CoAla)Edta(NiAla)] ^{2–}	(3)	8.47 ± 0.05	
[(CoAla)Edta(NiAla)] ^{2–}	(4)	9.07 ± 0.09	
[(CoAla ₂)Edta(NiAla ₂)] ^{4–}	(5)	12.95 ± 0.12	
[(CoAla ₂)Edta(NiAla ₂)] ^{4–}	(6)	1.23 ± 0.13	46.98 ± 0.07
[(CoAla ₂)Edta(NiAla ₂)] ^{4–}	(7)	15.76 ± 0.07	
[(NiAla ₂)Edta(CoAla ₂) ₂] ^{4–}	(8)	7.5 ± 0.13	61.60 ± 0.07
[(CoAla ₂)Edta(NiAla ₂) ₂] ^{4–}	(9)	7.1 ± 0.10	63.64 ± 0.44
$[(NiAla_2)_2Edta(CoAla_2)_2]^{4-}$	(10)	8.82 ± 0.11	73.42 ± 0.11

Таблица 2. Константы равновесия реакций и константы устойчивости гетерополиядерных комплексов Co(II) и Ni(II) с 2-аминопропановой кислотой и ЭДТА (I = 0.2 (NaClO₄), $t = (20 \pm 1)^{\circ}$ C)

$$[(NiAla_2)_2Edta]^{4-} + [(CoAla_2)_2Edta]^{4-} \xleftarrow{K_6} (6)$$

$$\rightleftharpoons 2[(NiAla_2)Edta(CoAla_2)]^{4-},$$

$$[CoAla_3]^{-} + [NiAlaEdta]^{3-} \xleftarrow{K_7} (7)$$

$$\rightleftharpoons [(NiAla_2)Edta(CoAla_2)]^{4-}.$$
(7)

Константы равновесия этих реакций и константы устойчивости гетеродвухъядерного комплекса представлены в табл. 2. В комплексах с соотношением компонентов 1:1:4:1 каждая иминодиацетатная группировка ЭДТА связана с ионом металла только одной карбоксильной группой, а вторая остается свободной, а координационная сфера ионов металлов полностью донасыщается аланином. Схематичное строение (а) и модель (б) молекулы этого комплекса, выполненную в 3D-оптимизации, можно представить следующим образом:



Математическое моделирование в системе Co(II)–Ni(II)–HAla–ЭДТА с мольным соотношениями компонентов 1 : 2 : 6 : 1 и 2 : 1 : 6 : 1 показало, что в кислой среде в основном преобладают незакомплексованные ионы Co(II) и Ni(II), а также моноядерные комплексы Ni²⁺ с ЭДТА. В слабокислой и нейтральной средах образуются гомо- и гетеробиядерные комплексы с ЭДТА и аланином (рис. 3). Максимальная доля накопления трехъядерных комплексов 100% наблюдается при рН > 8.0. Трехъядерные гетеролигандные комплексы формируются при рН > 4.0 по уравне-

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 62 № 5 2017



Рис. 3. Зависимость долей накопления (α) и оптической плотности (*A*) от pH в системе Co(II)–Ni(II)–HAla–ЭДТА при соотношении 2 : 1 : 6 : 1 (а) и 1 : 2 : 6 : 1 (б): кривые A = f(pH) для $\lambda = 490$ нм (*1*) и $\lambda = 985$ нм (*2*), Co²⁺ (*3*), Ni²⁺ (*4*), [NiHEdta]⁻ (*5*), [NiEdta]²⁻ (*6*), [(NiAla)Edta(CoAla)]²⁻ (*7*), [(NiAla)Edta(NiAla)]²⁻ (*8*), [(NiAla₂)Edta(CoAla₂)]⁴⁻ (*9*), [(NiAla₂)2Edta(CoAla₂)]⁴⁻ (*10*), [(CoAla₂)₂Edta(NiAla₂)]⁴⁻ (*11*). $C_{Ni^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л (a), $C_{Co^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л (б).

ниям, константы равновесия которых представлены в табл. 2:

$$[\text{NiAla}_2] + [(\text{CoAla}_2)_2 \text{Edta}]^{4-} \xrightarrow{K_8} (8)$$

$$= [(CoAla_2)_2 Edta(NiAla_2)]^{-1},$$

$$[CoAla_2] + [(NiAla_2)_2 Edta]^{4-} \xrightarrow{K_9}$$

$$\rightleftharpoons [(CoAla_2)Edta(NiAla_2)_2]^{4-}.$$
(9)

Можно предположить, что координационные сферы двух ионов металлов в трехъядерном ком-

плексе связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА с бидентатной координацией двух иминодиацетатных групп. Третий ион металла присоединяется за счет двух оставшихся ацетатных групп ЭДТА, принадлежащих разным "половинкам" молекулы ЭДТА. Дополнительно координационные сферы всех ионов металлов содержат по два остатка аланина. В качестве примера ниже показаны схематичное строение (а) и модель молекулы комплекса [(NiAla₂)₂Edta(CoAla₂)]⁴⁻ (б), выполненная в соответствии с 3D-оптимизацией:



668



Puc. 4. Зависимость долей накопления (α) и оптической плотности (*A*) от pH в системе Co(II)–Ni(II)–HAla–ЭДТА при соотношении 2 : 2 : 8 : 1: кривые A = f(pH) для $\lambda = 490$ нм (*I*) и $\lambda = 985$ нм (*2*), Co²⁺ (*3*), Ni²⁺ (*4*), [NiHEdta]⁻ (*5*), [NiEdta]²⁻ (*6*), [(NiAla)Edta(CoAla)]²⁻ (*7*), [(CoAla)Edta(NiAla)]²⁻ (*8*), [(NiAla₂)Edta(NiAla₂)]⁴⁻ (*9*), [(NiAla₂)₂Edta(CoAla₂)₂]⁴⁻ (*10*). $C_{Co^{2+}} = C_{Ni^{2+}} = 1.25 \times 10^{-2}$ моль/л.

Моделирование равновесий комплексообразования в системе Co(II)—Ni(II)—HAla—ЭДТА при мольном соотношении компонентов 2 : 2 : 8 : 1 показало, что в интервале 3.0 < pH < 8.0 в растворе преобладают различные гомо- и гетеродвухъядерные комплексонаты. При pH > 5.0 в растворе накапливается тетраядерный комплекс состава [(NiAla₂)₂Edta(CoAla₂)₂]⁴⁻ (рис. 4). Образование тетраядерного комплекса можно представить одним из нескольких возможных уравнений:

$$2[\text{CoAla}_2] + [(\text{NiAla}_2)_2 \text{Edta}]^{4-} \xleftarrow{K_{10}} (10)$$
$$\rightleftharpoons [(\text{CoAla}_2)_2 \text{Edta}(\text{NiAla}_2)_2]^{4-}.$$

Схематично структуру тетраядерного комплекса можно представить следующим образом:



Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что при избытке ионов Co(II) и Ni(II) по отношению к ЭДТА и в присутствии дополнительного лиганда – аланина в растворе образуются гетерополиядерные разнолигандные комплексы состава $[Co_xNi_vAla_zEdta]^{2(x+y)-z-4}$ (x = 1-2, y = 1-2, z = 2, 4, 6, 8). Это логично дополняет полученные нами ранее данные по образованию гомополиядерных комплексов ЭДТА с Ni(II) и целым рядом низкодентатных лигандов, таких как этилендиамин, дипиридил, аминокислоты (глицин, аланин, серин, гистидин), ИДА, НТА [5-7]. Координация ионов Ni(II) и Co(II) в три- и тетраядерных комплексах является неравноценной, но вопрос о взаимном расположении этих металлов не может быть решен на основании полученных спектральных характеристик. Даже в более простом по составу комплексе $[(NiX_2)_4Edta]$ (X = En, Gly) форма полос поглощения не отражает различия в координационных сферах ионов Ni(II) [3]. Близость электронного строения и ионных радиусов Co(II) ($3d^7$, r = 72 пм) и Ni(II) $(3d^8, r = 69 \text{ пм})$ обусловливает их хорошую совместимость в полиядерных этилендиаминтетраацетатах и делает возможным замену одного катиона на другой без существенных изменений структуры комплекса. Устойчивость гетерополиядерных комплексов занимает промежуточное положение между устойчивостью соответствующих гомополиядерных комплексов и укладывается в следующие ряды:

$$\begin{split} & \left[(\text{CoAla})_2 \text{Edta} \right]^{2-} < \left[(\text{CoAla}) \text{Edta} (\text{NiAla}) \right]^{2-} < \left[(\text{NiAla})_2 \text{Edta} \right]^{2-}; \\ & \text{lg}\beta & 34.52 & 35.03 & 35.70 \\ & \left[(\text{CoAla}_2)_3 \text{Edta} \right]^{4-} < \left[(\text{CoAla}_2)_2 \text{Edta} (\text{NiAla}_2) \right]^{4-} < \left[(\text{NiAla}_2)_3 \text{Edta} \right]^{4-}; \\ & \text{lg}\beta & 58.66 & 61.60 & 64.98 \\ & \left[(\text{CoAla}_2)_4 \text{Edta} \right]^{4-} < \left[(\text{CoAla}_2)_2 \text{Edta} (\text{NiAla}_2)_2 \right]^{4-} < \left[(\text{NiAla}_2)_4 \text{Edta} \right]^{4-}. \\ & \text{lg}\beta & 71.55 & 73.42 & 77.60 \end{split}$$

Во всех полиядерных комплексах ЭДТА выступает как структурообразующий три- или бидентатный (по отношению к каждому катиону металла) лиганд, а в четырехъядерных комплексах восемь из десяти донорных атомов ЭДТА участвуют в координации, что становится возможным благодаря высокой гибкости молекулы ЭДТА. Для стабилизации полиядерных этилендиаминтетраацетатов необходим стехиометрический избыток вторичного бидентатного лиганда, обеспечивающий полное заполнение координационных сфер всех ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия: Уч. пособие. М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. 487 с.

- 2. Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 11. С. 2982.
- 3. *Фридман А.Я., Барханова Н.Н., Вшивцева О.Е. //* Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1792.
- Барханова Н.Н., Дятлова Н.М., Фридман А.Я. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1489.
- Kornev V.I., Buldakova N.S., Didik M.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 6. P. 626.
- 6. *Kornev V.I., Buldakova N.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 8. P. 1587.
- 7. Корнев В.И., Булдакова Н.С. // Бутлеров. сообщения. 2013. Т. 34. № 6. С. 98.
- 8. www.hyperquad.co.uk/hyss.htm (HySS2009/Hyperquad Simulation and Speciation).
- 9. www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch (ACD/ChemSketch for Academic and Personal Use).
- www.nist.gov/srd/nist46.cfm (NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 8.0).