

УДК 541.452:541.49:547.582:547.438.1

ТУБОФЕН [СОЛЬ БИС(ОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ]: ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.И. Сальников, Г.А. Боос, С.Г. Фаттахов,
Н.Л. Кузьмина, В.В. Неклюдов

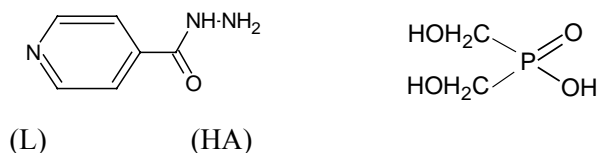
Аннотация

Методами рН-метрии, спектрофотометрии и математического моделирования равновесий (программа CPESPP) исследованы в водном растворе состояние и кислотно-основные свойства тубофена – соли бис(оксиметил)фосфиновой кислоты с гидразидом изоникотиновой кислоты. Составные части тубофена взаимодействуют между собой, образуя прочные (формально незаряженные) частицы состава 1 : 1 и 2 : 1 (рН ≈ 3). Анионные ассоциаты с различным соотношением компонентов формируются в более щелочной среде. Адекватное описание рН-метрических экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне значений рН (3–11.6) достигается при условии, что донором протонов наряду с бис(оксиметил)фосфиновой кислотой является и гидразид изоникотиновой кислоты. Предположено, что гидразид в составе тубофена находится в имидольной форме. Получены качественные данные о поведении тубофена в присутствии меди(II), никеля(II) и магния (II).

Ключевые слова: тубофен, бис(оксиметил)фосфиновая кислота, гидразид изоникотиновой кислоты, имидольная (енольная) форма, методы рН-метрии, спектрофотометрии и математического моделирования равновесий в растворах, кислотно-основные свойства, комплексообразование.

Введение

Тубофен – так называемая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (НА) с гидразидом изоникотиновой кислоты (ГИНК, L), то есть вещество включает азотсодержащее гетероциклическое и фосфорорганическое соединения.



Тубофен – синтезированный недавно препарат [1]. Он рекомендован для применения и используется в качестве противотуберкулезного средства в ветеринарной и медицинской практике для профилактики и лечения туберкулеза.

Среди большого количества противотуберкулезных средств изониазид, представляющий собой гидразид изоникотиновой кислоты, является лучшим из существующих препаратов. Он входит в состав практически всех схем про-

филактики и лечения туберкулеза животных и людей. Изониазид не свободен от побочного действия и как фармакологическое средство обладает определенной биологической активностью, способной вызывать изменения показателей обмена веществ и структурно-функционального состояния органов и систем, а при передозировке сопровождается отравлением и летальным исходом.

Тубофен – новое, более эффективное противотуберкулезное средство, обладающее меньшей токсичностью и способствующее быстрому оздоровлению [1]. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства входящего в состав тубофена гидразида изоникотиновой кислоты в литературе детально охарактеризованы. В то же время для тубофена подобные сведения отсутствуют. Нет данных о состоянии соединения в растворах, не изучены протолитические свойства тубофена; не обсуждалась его склонность участвовать в реакциях комплексообразования. Знание таких свойств представляется полезным при прогнозировании поведения этого вещества в различных средах.

Задачами настоящей работы явились рассмотрение в условиях эксперимента состояния и кислотно-основных свойств тубофена и его составных частей, выявление возможного взаимодействия тубофена с рядом ионов двухвалентных металлов – типичными комплексообразователями.

Экспериментальная часть

Исследование выполнено методами рН-метрического титрования и отчасти спектрофотометрии. Значения рН растворов измеряли на рН-метре – рН-673 М. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный (ЭЛС – 43-07), электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов были сняты относительно воды на спектрофотометре Lambda 35 101N6112101 (Perkin-Elmer UV WinLab) в кварцевых кюветах (толщина поглощающего слоя 1 см).

Бис(оксиметил)фосфиновую кислоту синтезировали согласно [2], тубофен – по [1]. Гидразид изоникотиновой кислоты имел квалификацию «фармакопейный».

Концентрацию исходного раствора бис(оксиметил)фосфиновой кислоты устанавливали методами рН-метрического титрования. Растворы тубофена и гидразида изоникотиновой кислоты приготовлены по точной навеске. Исследования выполнены в водных растворах. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе. Она изменялась в интервале 0.006–0.05. Рабочие растворы бескарбонатного гидроксида натрия, хлороводородной кислоты, нитратов меди(II) и никеля(II), сульфата магния(II) приготовлены из реактивов марки ХЧ, концентрацию которых устанавливали методами объемного анализа.

В ходе эксперимента растворы бис(оксиметил)фосфиновой кислоты титровали рН-метрически растворами щелочи, растворы тубофена и ГИНК-растворами кислоты и щелочи. Титрование с непрерывным вводом титранта проводили в термостатируемой стеклянной ячейке (298 К). При исследовании реакций комплексообразования титруемые растворы содержали дополнительно

медь(II), никель(II) либо магний(II). Титруемые растворы перемешивали магнитной мешалкой.

Воспроизводимые значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 2–3 мин. Однако в области, близкой к точке эквивалентности, в растворах исследованных соединений это время существенно увеличивалось. В этих случаях значения pH измеряли через 10 мин после добавления очередного количества титранта.

Экспериментальные данные обработаны по программе CPRESSP [3]. Достоверность выбранных моделей охарактеризована факторами F и R [4, 5]. При математическом моделировании протолитических равновесий или реакций комплексообразования по данным метода pH-метрии в рамках программы CPRESSP [3] в качестве моделируемого отклика используют значение функции образования \bar{n} Бьеррума [6] в зависимости от pH растворов.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены в качестве иллюстрации кривые pH-метрического титрования трех рассматриваемых соединений при одинаковых их концентрациях.

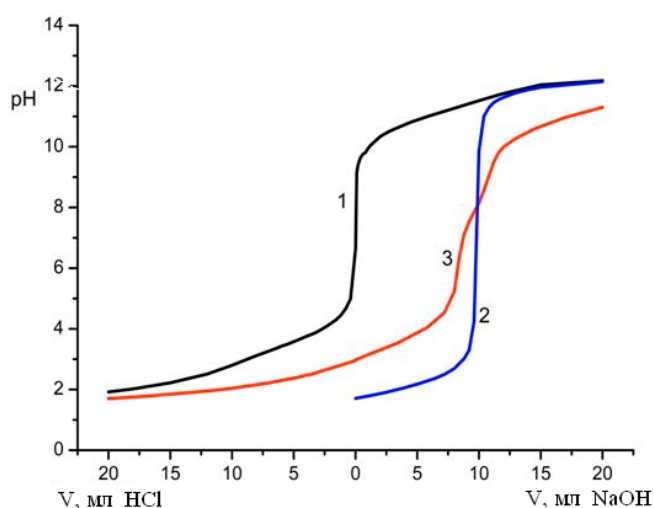


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования растворов гидразида изоникотиновой кислоты (1), бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (2), тубофена (ТФ) (3). $C_L 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{HA} 4.93 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{ТФ} 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{HCl} 0.1000$ моль/л, $C_{NaOH} 0.1016$ моль/л

Моделирование равновесных процессов в растворе кислоты ($C_{HA} 0.02$ – 0.05 моль/л) показало, что в водных растворах мономерная форма практически отсутствует. Ее максимальная доля накопления в исходных титруемых растворах составляет $\approx 6\%$. В процессе дальнейшего численного эксперимента в качестве базисной частицы была введена димерная форма H_2A_2 . Результаты решения приведены в табл. 1. Здесь α_{max} — максимальная доля накопления образующейся формы кислоты при pH_{max} .

Табл. 1

Состояние и кислотно-основные свойства кислоты НА. $R = 0.589\%$

Равновесие	$\lg K \pm 0.1$	α_{\max}	pH_{\max}
1. $0.5\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons \text{HA}$	-1.42	0.07	1.95
2. $\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{HA}_2)^-$	-1.40	0.44	1.95
3. $2\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons (\text{HA})_4$	1.69	0.096	1.71
4. $8\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons (\text{HA})_{16}$	14.53	0.038	1.71
5. $\text{H}_2\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + (\text{A}_2)^{2-}$	-3.48	0.99	4.25

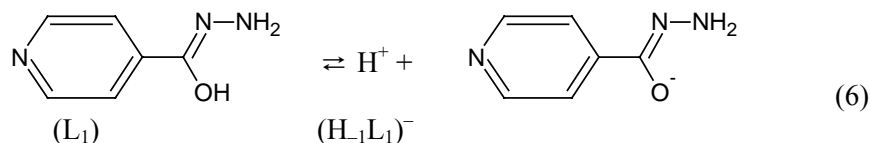
Как видно, логарифм константы димеризации бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (равновесие 1а) равен 1.42:



Димерная форма склонна далее полимеризоваться. Так, в условиях эксперимента максимальная доля накопления тетрамера 9.6%, гексадекамера – 3.8%. Природа сил, ответственных за агрегацию, по-видимому, отвечает многочисленным межмолекулярным водородным связям.

Димерная форма бис(оксиметил)фосфиновой кислоты ведет себя как достаточно сильная двухосновная кислота с последовательными константами диссоциации $\text{pK}_1 = 1.40$, $\text{pK}_2 = 2.08$. По силе она сопоставима с пирофосфорной кислотой, диссоциация которой по первым двум ступеням характеризуется константами $\text{pK}_1 = 1.52$ и $\text{pK}_2 = 2.36$ [7].

Кривые рН-метрического титрования ГИНК в исследованном концентрационном массиве по результатам моделирования удовлетворительно могут быть описаны известными из литературы монопротонированной $[(\text{LH})^+]$ и дипротонированной $[(\text{LH}_2)^{2+}]$ формами и соответствующими общими константами равновесия (3.67 и 5.62 в логарифмических единицах) [8–10]. Кроме того, выявлена димерная форма гидразида. Логарифм константы ее образования составляет 1.18 ($\alpha_{\max} 0.41$, $\text{pH}_{\max} 4.66$). Диссоциация енольной формы гидразида изоникотиновой кислоты (L_1) (равновесие 6) в условиях эксперимента (судя по величинам функции образования Бьеррума) не имеет места.



Вид кривых рН-метрического титрования тубофена с явной тенденцией к перегибу в области $\text{pH} \approx 7.5$ существенно отличается от такового для его компонентов. Результаты моделирования экспериментальных данных для тубофена ($\text{C}_{\text{ТФ}} 0.02$ моль/л) приведены в табл. 2 и на рис. 2.

В согласии с представленными данными составные части тубофена взаимодействуют между собой, образуя прочные (формально незаряженные) частицы состава 1 : 1 и 2 : 1 (равновесия (7) и (8)) ($\text{pH} \approx 3$). Анионные ассоциаты с различным соотношением компонентов формируются в более щелочной среде.

Табл. 2

Равновесия в водных растворах тубофена (0.02 моль/л). $R = 1.23\%$

Равновесие	$\lg K \pm 0.01$	α_{\max}	pH_{\max}
7. $\text{HA} + \text{L} \rightleftharpoons (\text{HA})\text{L}_1$	6.73	0.27	2.85
8. $2\text{HA} + \text{L} \rightleftharpoons (\text{HA})_2\text{L}_1$	12.04	0.27	2.98
9. $4\text{HA} + 4\text{L} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{H}_3\text{A}_4(\text{L}_1)_4]^-$	30.22	0.32	2.98
10. $4\text{HA} + 4\text{L} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + [\text{H}_2\text{A}_4(\text{L}_1)_4]^{2-}$	26.62	0.16	3.61
11. $4\text{HA} + 4\text{L} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + [\text{HA}_4(\text{L}_1)_4]^{3-}$	23.34	0.80	4.96
12. $\text{HA} + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{A}(\text{L}_1)_2]^-$	5.70	0.48	8.34
13. $\text{HA} + \text{L} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{AL}_1)^-$	2.28	0.34	8.34
14. $4\text{HA} + 4\text{L} \rightleftharpoons 5\text{H}^+ + [\text{A}_4(\text{L}_1)_3(\text{H}_1\text{L}_1)]^{5-}$	6.49	0.41	10.20
15. $\text{HA} + \text{L} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + [\text{A}(\text{H}_1\text{L}_1)]^{2-}$	-8.06	0.80	11.60
16. $2\text{HA} + 2\text{L} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + [\text{A}_2(\text{H}_1\text{L}_1)_2]^{4-}$	-15.09	0.12	11.60

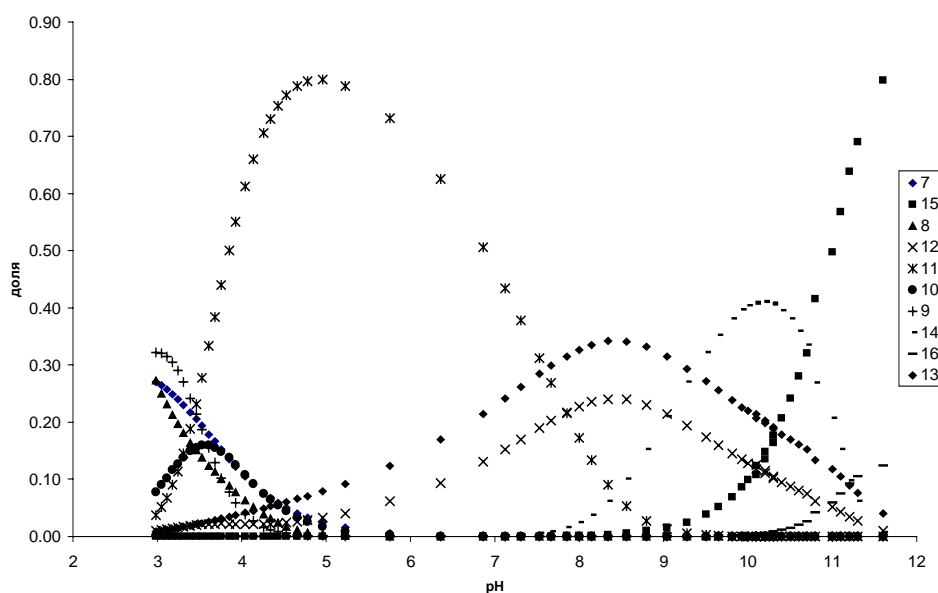
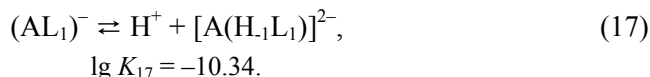


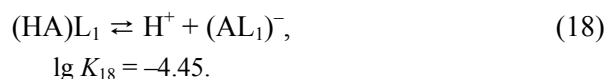
Рис. 2. Долевое распределение в зависимости от pH «нейтральных» и ионизированных форм тубофена в водном растворе: 7 – $(\text{HA})\text{L}_1$, 8 – $(\text{HA})_2\text{L}_1$, 9 – $[\text{H}_3\text{A}_4(\text{L}_1)_4]^-$, 10 – $[\text{H}_2\text{A}_4(\text{L}_1)_4]^{2-}$, 11 – $[\text{HA}_4(\text{L}_1)_4]^{3-}$, 12 – $[\text{A}(\text{L}_1)_2]^-$, 13 – $(\text{AL}_1)^-$, 14 – $[\text{A}_4(\text{L}_1)_3(\text{H}_1\text{L}_1)]^{5-}$, 15 – $[\text{A}(\text{H}_1\text{L}_1)]^{2-}$, 16 – $[\text{A}_2(\text{H}_1\text{L}_1)_2]^{4-}$

Адекватное описание pH-метрических экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне значений pH (3–11.6) достигается при условии, что донором протонов наряду с бис(оксиметил)фосфиновой кислотой является и гидразид изоникотиновой кислоты (равновесия (14)–(16)). Последнее возможно при условии вхождения в состав тубофена имидольной формы ГИНК (L_1).

Исходя из этого предположения и комбинируя уравнения (13) и (15), можно получить уравнение (17), которое характеризует диссоциацию имидольной формы ГИНК, связанной с анионом A^- :



Подобные преобразования уравнений (7) и (13) приводят к следующему соотношению:

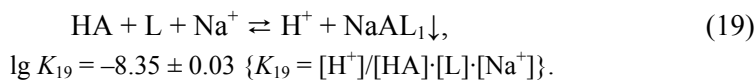


Сопоставление этой величины со значением первой константы протонирования ГИНК $\lg K_{(HL)^+} = 3.67$ позволяет заключить, что местом локализации протона в составе частицы $(HA)L_1$ является гетероциклический атом азота. Дополнительная стабилизация достигается за счет электростатического взаимодействия с анионом A^- .

Что касается равновесия (17), то ее константа (в логарифмических единицах) – величина того же порядка, что и значения констант диссоциации енольных форм гидразидов ароматических кислот (9.32–12.71) [11–14]. Имидольная форма гидразида изоникотиновой кислоты в свободном (изолированном) состоянии, по всей видимости, термодинамически не устойчива. В составе тубофена имидольная форма может быть стабилизирована многочисленными водородными связями с бис(оксиметил)фосфиновой кислотой или ее анионом.

Меньшую токсичность тубофена по сравнению с изониазидом авторы [1] предположительно объясняют отличающимися типами метаболизма. Действительно, метаболиты тубофена, включающего бис(оксиметил)фосфиновую кислоту либо ее анионы, а, возможно, и ГИНК в имидольной форме, будут иными, чем в случае изониазида.

При титровании раствора тубофена в концентрации 0.05 моль/л щелочью начиная со значения $pH \approx 3.8$ выпадал обильный осадок белого цвета, который по мере добавления щелочи затем начинал растворяться и полностью растворился при $pH \approx 7.7$. Образование такого осадка не наблюдалось при титровании щелочью входящих в состав тубофена компонентов как ГИНК, так и бис(оксиметил)фосфиновой кислоты. Предположение относительно осаждения в этих условиях натриевых солей анионных форм тубофена подтвердили результаты моделирования. Действительно, в области формирования труднорастворимого соединения реализуется равновесие (19) с участием твердой фазы



Для осадковой формы $NaAL_1$ $\alpha_{max} = 0.999$ при $pH_{max} = 7.06$. Последующее растворение осадка, вероятнее всего, связано с диссоциацией находящейся в его составе имидольной формы гидразида (L_1).

pH-метрическое исследование возможного взаимодействия тубофена с никелем(II) осложнено гидролизом катиона металла. Так, при титровании щелочью содержащих никель(II) растворов тубофена в концентрации 0.02 моль/л

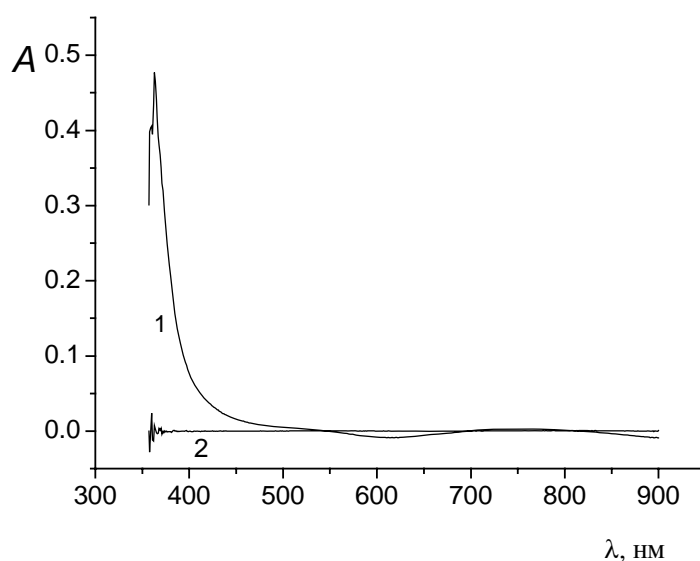


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в системе никель(II) – тубофен. $C_{\text{Тф}} 4.39 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Ni}^{2+}} 2.41 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH 1–2.68, 2–3.00

в области $\text{pH} \approx 7$ начинал выпадать аморфный осадок, по-видимому, основных солей и гидроксида никеля(II). При титровании более концентрированного раствора тубофена (0.05 моль/л) в присутствии ионов никеля осадок выпадал уже в кислой среде ($\text{pH} \approx 3.8$), как и в их отсутствие. Растворение осадка при дальнейшем добавлении щелочи зафиксировать не удалось, поскольку параллельно формировались труднорастворимые основные соли никеля(II) и его гидроксид.

В случае магния(II), произведение растворимости гидроксида которого в условиях эксперимента не достигается, при таком же содержании тубофена наблюдалось выпадение и последующее растворение осадка ($\text{pH} \approx 3.8$), как и в отсутствие ионов магния.

При добавлении тубофена к раствору никеля(II) видимых изменений в окраске раствора не наблюдалось. В ЭСП растворов тубофена, содержащих никель(II) (рис. 3), в области длин волн 370–900 нм практически отсутствует поглощение. Полоса при $\lambda 363$ нм обусловлена, по-видимому, поглощением самого тубофена.

Для никеля(II) известны комплексные соединения невысокой устойчивости с амидной формой ГИНК (L) [11]. Малая активность никеля(II) в отношении тубофена может быть обусловлена тем, что гидразид входит в состав тубофена в связанном состоянии и, вероятнее всего, в имидольной форме (L_1).

В видимой части ЭСП свежеприготовленных медьсодержащих растворов тубофена без добавления (2) и с добавлением (1) щелочи присутствует полоса поглощения, положение которой совпадает с таковым для аквакомплекса меди(II) ($\epsilon_{780} 12$). При увеличении pH раствора максимум полосы поглощения несколько смещается в коротковолновую область, интенсивность полосы поглощения незначительно увеличивается.

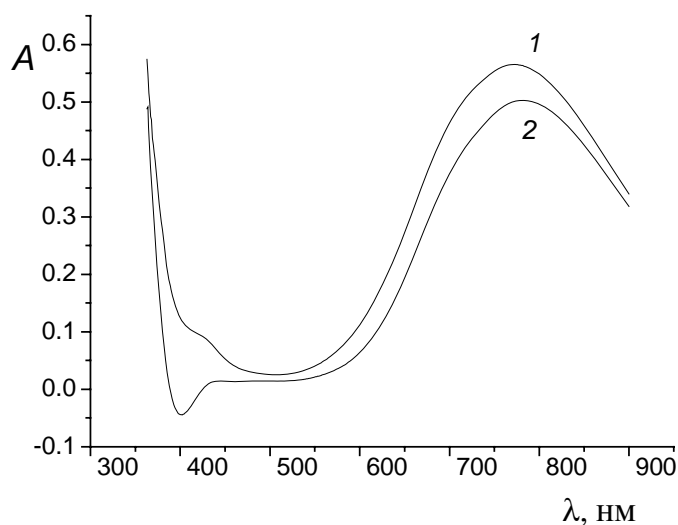


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в системе медь(II) – тубофен. $C_{\text{Тф}} 4.39 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Cu}^{2+}} 2.18 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH 1–3.86, 2–2.55. 1 – ϵ_{770} 26, 2 – ϵ_{780} 23

Для сравнения комплексы меди(II) с амидной формой ГИНК ($C_{\text{Cu}^{2+}} 0.02$ моль/л, $C_{\text{ГИНК}} 0.2$ моль/л) в водном растворе поглощают при $\lambda 670$ нм. Молярные коэффициенты их поглощения невысоки и существенно зависят от кислотности среды ($\epsilon 27$ (pH 2.5) и $\epsilon 44$ (pH 4)) [10, 11]. Таким образом, спектры поглощения растворов тубофена, содержащих медь(II), подобны таковым для гидразида изоникотиновой кислоты (те и другие растворы – свежеприготовленные). В случае тубофена значения молярных коэффициентов поглощения несколько меньше.

Свежеприготовленные голубоватой окраски растворы тубофена, содержащие медь(II), при хранении на вторые сутки приобретали зеленый и зеленовато-бурый цвет, а затем из них выпадал коричневый осадок, природа которого не изучалась. В щелочной среде процесс ускоряется. Так, из раствора тубофена (0.05 моль/л), содержащего медь(II) (0.0248 моль/л), при титровании щелочью, начиная со значения pH ≈ 3.5 , выпадал коричневатый осадок. В конце титрования (pH ≈ 10.7) осадок был обильным. Наблюдалось также интенсивное выделение газа (по-видимому, азота) и вспенивание раствора.

В заключение отметим, что в условиях эксперимента в растворе не наблюдается заметного взаимодействия тубофена с катионами магния и никеля. Возможное комплексообразование с медью(II) осложнено окислительно-восстановительными процессами. Тубофен, как и гидразид изоникотиновой кислоты, восстанавливает медь(II) уже в слабокислой среде. Однако для гидразида изоникотиновой кислоты этот процесс более энергичен и становится заметным в течение получаса.

Summary

Yu.I. Sal'nikov, G.A. Boos, S.G. Fattakhov, N.L. Kuz'mina, V.V. Neckljudov. Tubophen [Salt of Bis(oxymethyl)phosphinic Acid with Isonicotinic Acid Hydrazide]: Behavior in Aqueous Solutions and in Presence of Some Cationic Metals.

The state and the acid-base properties of the salt of bis(oxymethyl)phosphinic acid with isonicotinic acid hydrazide (tubophen) have been studied using the methods of potentiometry, spectrophotometry and mathematical simulation of equilibria (CPRESSP) in aqueous solutions. The components of tubophen interact with each other forming stable (formally non-charged) particles with 1 : 1 and 2 : 1 composition ($\text{pH} \approx 3$). Anionic associates with different proportions of components are formed in more alkaline solutions. Adequate description of potentiometric experimental data in the whole investigated diapason (3–11.6) is reached when both bis(oxymethyl)phosphinic acid and isonicotinic acid hydrazide serve as proton donors. The isonicotinic acid hydrazide in the tubophenic composition has been assumed to be in the enol form. Qualitative data has been obtained for the behavior of tubophen in the presence of copper(II), nickel(II), and magnesium (II).

Key words: tubophen, bis(oxymethyl)phosphinic acid, isonicotinic acid hydrazide, imido (enol) form, methods of potentiometry, spectrophotometry and mathematical simulation of equilibria in solutions, acid-base properties, complex formation.

Литература

1. *Фаттахов С.Г., Мингалеев Д.Н., Сафин М.А., Резник В.С., Залялов И.Н., Тремасов М.Я., Коновалов А.И., Визель А.А.* Соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты с гидразидом изоникотиновой кислоты (тубофен), обладающая противотуберкулезным действием, и способ ее получения: Пат. 2281939 Российская Федерация; опубл. 20.08.2006, Бюл. № 23.
2. *Назаров В.Ю., Муслинкин А.А., Кутуев А.А.* Исследование оптимальных условий синтеза бис(оксиметил)фосфиновой кислоты // Журн. прикл. химии. – 1981. – Т. 54, № 9. – С. 2115–2119.
3. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 287 с.
4. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
5. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1969. – 247 с.
6. *Бьеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. – М.: Изд-во иностр. лит., 1967. – 308 с.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – 390 с.
8. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Агеева Л.А.* Диссоциация сопряженных кислот гидразидов некоторых ароматических кислот в водно-этанольных средах. – Черкассы, 1988. – Деп. в ОНИИТЭХим, № 244-ХП.88; РЖХ 15Б 3202.
9. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Аксенова Л.Ф.* Протолитические равновесия в водно-органических растворах гидразидов бензойной и изоникотиновой кислот // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2412–2417.
10. *Бычкова Т.И., Штырлин В.Г., Захаров А.В.* Устойчивость и лабильность гомо- и гетеролигандных комплексов меди(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты // Журн. неорганической химии. – 1989. – Т. 34, № 11. – С. 2820–2826.
11. *Попель А.А., Щукин В.А.* Исследование комплексообразования ионов меди(II), никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водном растворе // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т. 20, № 7. – С. 1917–1924.

12. Буев П.Н., Печурова Н.И. Комплексообразование переходных металлов с гидразидами ароматических кислот в водных растворах // Журн. неорганической химии. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 133–136.
13. Буев П.Н., Печурова Н.И., Никитенко С.И. Комплексообразование переходных металлов с гидразидами бромбензойных кислот в водных растворах // Журн. неорганической химии. – 1981. – Т. 26, № 7. – С. 1953–1955.
14. Зуб В.Я., Бугаева П.В., Стрижакова Н.Г., Малетин Ю.А. Координационные соединения солей 3d-металлов с N,N-диметилгидразидом 4-нитробензойной кислоты // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 10. – С. 792–797.

Поступила в редакцию
11.09.09

Сальников Юрий Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail Jura.Salnikov@ksu.ru

Боос Галина Арведовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Фаттахов Саит-Гарей Галяевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химико-биологических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Кузьмина Наталия Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Неклюдов Вадим Вячеславович – студент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.