

## ПИРАФЕН И 2,4,6-ТРИАМИНОПИРИМИДИН. СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРЕ, ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

© Ю. И. Сальников,<sup>1\*</sup> Г. А. Боос,<sup>1</sup> В. В. Неклюдов,<sup>1</sup>  
С. Г. Фаттахов,<sup>2</sup> М. М. Шулаева<sup>2</sup>

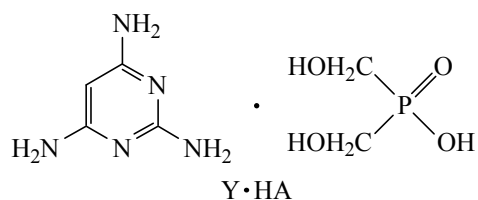
<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18;  
e-mail: Jura.Salnikov@ksu.ru

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук

*В водном растворе методами рН-метрии, спектрофотометрии (298 К) и математического моделирования равновесий (программа SPESSP) исследованы протолитические и комплексообразующие свойства 2,4,6-триаминопиримидина и пирафена. Вычислены константы устойчивости ассоциатов, в виде которых существует пирафен в растворе. Установлено, что внутрисферное комплексообразование как пирафена, так и входящего в его состав азотистого основания с типичными комплексообразователями – двухзарядными катионами d-элементов и лантаном(III) – отсутствует. В случае 2,4,6-триаминопиримидина наблюдается внешнесферное комплексообразование с ионами меди(II) с образованием тетрахлокоупрата(II) с внешнесферным противоионом – дипротонированным 2,4,6-триаминопиримидином.*

Известно, что бис(оксиметил)фосфиновая кислота образует обладающие определенной биологической активностью соли с рядом азотистых оснований, в частности с гидразидом изоникотиновой кислоты (тубофен) и меламином (мелафен) [1, 2]. Оба азотистых основания представляют собой гетероароматические структуры. Тубофен предложен для лечения туберкулеза. Одно из важных практических применений меламина связано с его ролью в питании растений.

Еще один препарат – пирафен [3], помимо бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (НА), включает 2,4,6-триамино-1,3-дiazин [2,4,6-триаминопиримидин (Y)].



Пирафен, синтезированный как аналог мелафена, во многих случаях оказывает воздействие, подобное мелафену [4, 5]. Ранее исследованы кислот-

но-основные свойства самой кислоты, меламина, мелафена и тубофена, поведение этих соединений в присутствии катионов некоторых металлов [6, 7].

В настоящей работе приведены сведения о состоянии в водном растворе, кислотно-основных и комплексообразующих свойствах 2,4,6-триаминопиримидина и пирафена. Выполнено рН-метрическое титрование водных растворов 2,4,6-триаминопиримидина ( $5.05 \cdot 10^{-3}$  и  $1.01 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Вид одной из кривых титрования (кривая 2) представлен на рис. 1. Выявленные в результате моделирования совокупности экспериментальных данных протолитические равновесия приведены в табл. 1.

Помимо известной из литературы [8, 9] монопротонированной формы триаминопиримидина, в сильно кислой области рН существуют ди- и трипротонированные частицы. Как видно из долевого распределения (рис. 2), преобладающей для 2,4,6-триаминопиримидина в водном растворе является монопротонированная форма. Константа ее образования удовлетворительно согласуется с литературными значениями (табл. 1). По аналогии с меламином [7] было предположено, что первоначально протонируется кольцевой атом азота.

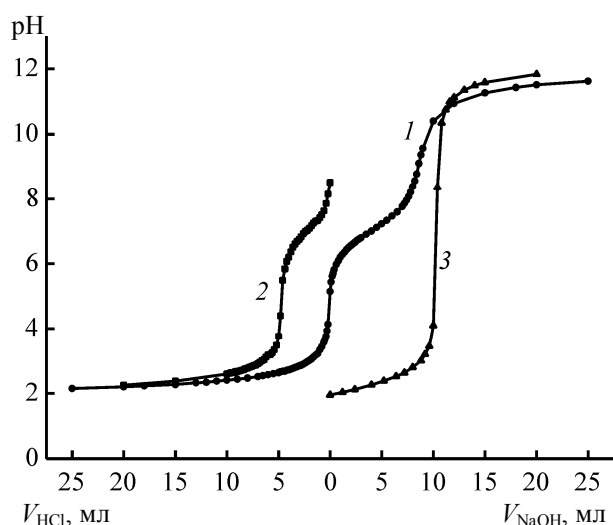


Рис. 1. Кривые рН-метрического титрования растворов пирафена ( $c_{Y_{HA}} 5.00 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (1), 2,4,6-триаминопиримидина ( $c_Y 5.05 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (2) и бис(оксиметил)фосфиновой кислоты ( $c_{HA} 2.02 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $c_{NaOH} 3.97 \cdot 10^{-2}$  моль/л) (3) [6].  $c_{HCl} 2.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $c_{NaOH} 1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Таблица 1

Равновесия в растворах 2,4,6-триаминопиримидина

Равновесие	lg K	$\alpha_{max}$	pH <sub>max</sub>
$Y + H^+ \rightleftharpoons [YH]^+$ (1)	6.96±0.02 6.72±0.01 [8] 6.84±0.01 [9]	0.99	4.40
$Y + 2H^+ \rightleftharpoons [YH_2]^{2+}$ (2)	8.65±0.17	0.22	1.99
$Y + 3H^+ \rightleftharpoons [YH_3]^{3+}$ (3)	10.84±0.12	0.35	1.99

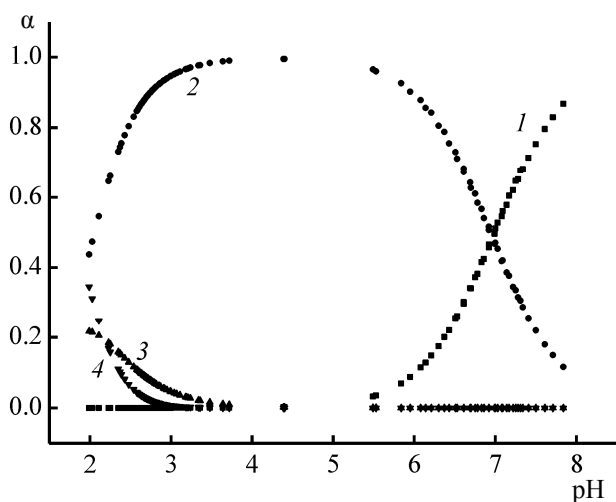


Рис. 2. Долевое распределение нейтральной и протонированных форм 2,4,6-триаминопиримидина в водном растворе в зависимости от рН. 1 – Y, 2 –  $[YH]^+$ , 3 –  $[YH_2]^{2+}$ , 4 –  $[YH_3]^{3+}$ .

Геометрия монопротонированной молекулы 2,4,6-триаминопиримидина оптимизирована с помощью метода молекулярной механики ММ2 [10]. Действительно, согласно расчету, монокатион наиболее устойчив в той форме, в которой протонирован атом азота гетероцикла. Последовательные константы протонирования 2,4,6-триаминопиримидина, найденные в настоящей работе, оказались равными  $lgk_1 6.96$ ,  $lgk_2 1.69$  и  $lgk_3 2.19$ . Несоблюдение обычного соотношения последовательных констант протонирования  $lgk_1 > lgk_2 > lgk_3$  [11] может быть, как и в случае меламина [7], обусловлено сменой центра протонирования.

Судя по величинам первых констант протонирования, 2,4,6-триаминопиримидин ( $lgk_1 6.96 \pm 0.02$ ), содержащий два атома азота в гетероцикле, является более сильным основанием, чем меламина ( $lgk_1 5.11 \pm 0.02$  [7]) с тремя гетероциклическими атомами азота. Значение может иметь индуктивное электроноакцепторное влияние еще одного атома азота у меламина. Величины вторых последовательных констант 1.69 и 1.88, а также третьих 2.19 и 2.37 обоих азотистых оснований весьма близки.

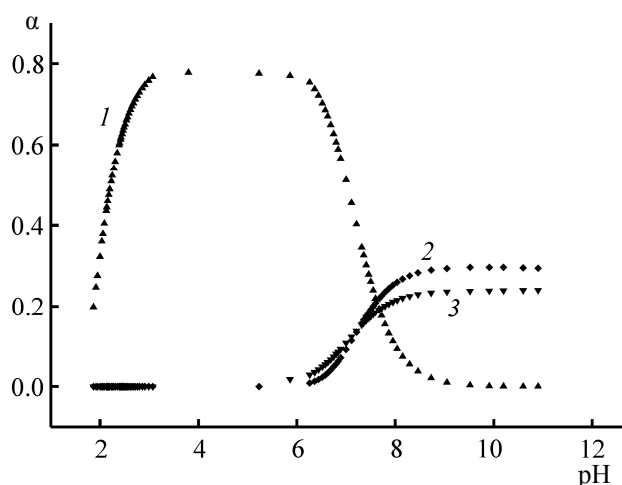
Выполнено также рН-метрическое титрование двух серий водных растворов пирафена концентраций  $5.0 \cdot 10^{-3}$  и  $1.01 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Одна из кривых титрования (кривая 1) приведена на рис. 1 совместно с кривыми рН-метрического титрования 2,4,6-триаминопиримидина и бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (кривые 2 и 3 соответственно).

Результаты моделирования экспериментальных данных для пирафена приведены в табл. 2, долевое распределение соответствующих форм – на рис. 3. Как видно, составные части пирафена подобно тому, как это имеет место в растворах мелафена и тубофена, взаимодействуют между собой, образуя прочную формально незаряженную частицу состава 1:1 [равновесие (4)] и анионный ассоциат состава 1:1 [равновесие (6)]. Анион состава 1:2 [равновесие (5)] аналогичен по составу таковому, обнаруженному и у тубофена. Частица  $HA \cdot Y$  доминирует в рас-

Таблица 2

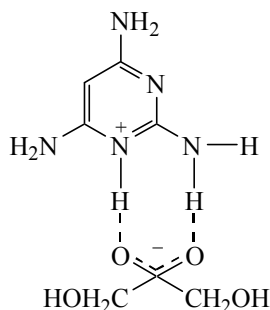
Равновесия в водных растворах пирафена

Равновесие	lg K	$\alpha_{max}$	pH <sub>max</sub>
$HA + Y \rightleftharpoons [HA \cdot Y]$ (4)	7.49±0.01	0.77	3.07
$HA + 2Y \rightleftharpoons [A \cdot Y_2]^- + H^+$ (5)	2.85±0.06	0.30	9.91
$HA + Y \rightleftharpoons [A \cdot Y]^- + H^+$ (6)	-0.18±0.04	0.24	10.90



**Рис. 3.** Долевое распределение нейтральной и ионизированных форм пирэфена в водном растворе в зависимости от pH. 1 –  $\text{HA}\cdot\text{Y}$ , 2 –  $[\text{A}\cdot\text{Y}_2]^-$ , 3 –  $[\text{A}\cdot\text{Y}]^-$ .

творе пирэфена в области pH 2–7.5. Природа сил, ответственных за ассоциацию бис(оксиметил)фосфиновой кислоты и 2,4,6-триаминопиримидина, по всей видимости, это водородное связывание и электростатические взаимодействия. Возможное строение ассоциата отражает следующая схема.

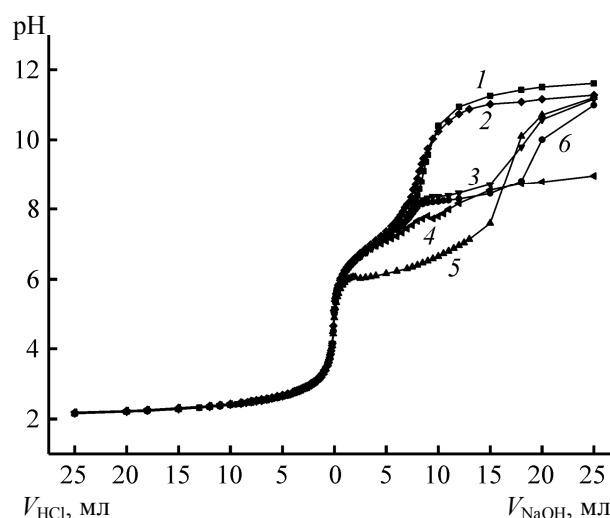


Подобная структура предложена ранее [8] для ионной пары, образованной монопротонированным 2,4-диаминопиримидином и гидрофосфат-ионом.

Комбинирование выражений (4) и (6) дает равновесие (7), константа которого  $\lg K_{13}$  7.67 превышает константу образования монопротонированной формы 2,4,6-триаминопиримидина  $[\text{YH}]^+$  ( $\lg K_1$  6.96) (табл. 1). Иными словами, ассоциат  $\text{HA}\cdot\text{Y}$  несколько прочнее удерживает протон по сравнению с самим основанием.



При введении в раствор пирэфена меди(II), кобальта(II) и никеля(II) видимых изменений в окраске не наблюдается. Кривые титрования пирэфена

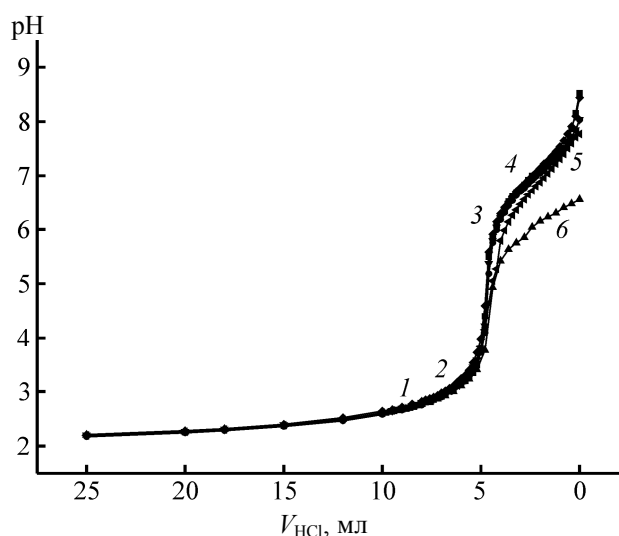


**Рис. 4.** Кривые pH-метрического титрования растворов пирэфена ( $c_{\text{Y}\cdot\text{HA}} 5.00 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии комплексообразователей ( $c_{\text{M}} 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л): 2 –  $\text{Mg}(\text{II})$ , 3 –  $\text{Co}(\text{II})$ , 4 –  $\text{La}(\text{III})$ , 5 –  $\text{Cu}(\text{II})$ , 6 –  $\text{Ni}(\text{II})$ .  $c_{\text{HCl}} 2.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $c_{\text{NaOH}} 1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

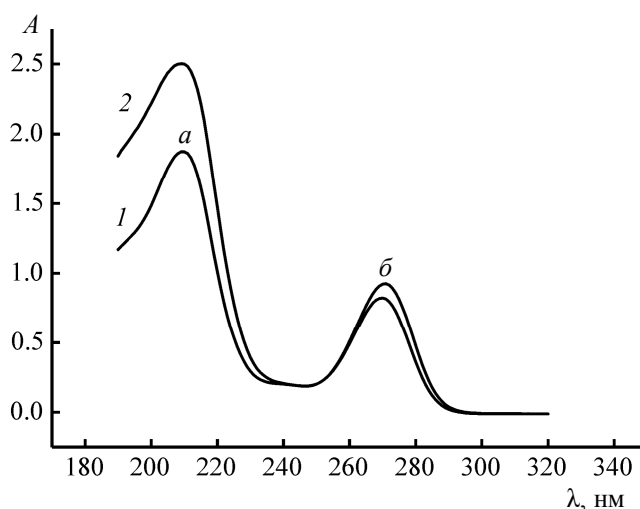
на в присутствии указанных комплексообразователей, а также  $\text{La}(\text{III})$  совпадают с кривой титрования самого вещества в области pH от 2 до 6 (рис. 4). При титровании щелочью таких растворов осаждаются, вероятнее всего, продукты гидролиза ионов соответствующих металлов. В условиях эксперимента не достигается величина произведения растворимости гидроксида магния [12], а потому кривые титрования самого пирэфена и пирэфена в присутствии соли магния практически совпадают. Таким образом, пирэфен, как и мелафен, не образует внутрисферных комплексов с рассмотренными катионами металлов.

Для растворов 2,4,6-триаминопиримидина при введении катионов металлов наблюдается некоторое уменьшение pH (рис. 5). Особенно велики отличия в содержащих медь(II) растворах. Математическое моделирование соответствующих экспериментальных данных показало, что комплексы меди(II) с 2,4,6-триаминопиримидином предположенного состава 1:1 и 1:2 не образуются. Адекватное описание достигается при введении в матрицу стехиометрии стадии гидролиза меди(II), как и в случае меламина.

На рис. 6 приведены спектры поглощения растворов 2,4,6-триаминопиримидина в отсутствие и в присутствии меди(II). При введении меди(II) не происходит смещения положения полос поглощения в УФ области спектра, однако возрастает интенсивность поглощения при обеих длинах волн.



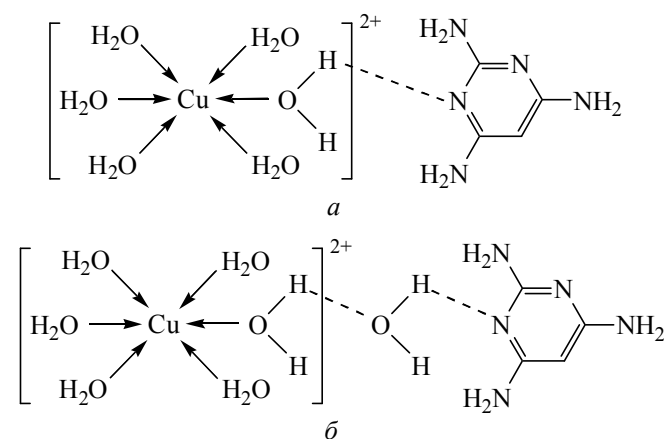
**Рис. 5.** Кривые рН-метрического титрования растворов 2,4,6-триаминопиримидина ( $c_Y 5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии комплексообразователей [ $c_M 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л]: 2 – Mg(II), 3 – Ni(II), 4 – Co(II), 5 – La(III), 6 – Cu(II).  $c_{HCl} 2.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.



**Рис. 6.** Спектры поглощения растворов 2,4,6-триаминопиримидина в отсутствие (1) и в присутствии меди(II) (2).  $c_Y 6.4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[Cu^{2+}] = 3.87 \cdot 10^{-5}$  моль/л. 1  $\lambda_{max} 210$  нм,  $A 1.874$ ,  $\epsilon_{210} 2.93 \cdot 10^4$  (a),  $\lambda_{max} 270$  нм,  $A 0.824$ ,  $\epsilon_{270} 1.29 \cdot 10^4$  (б); 2  $\lambda_{max} 211$  нм,  $A 2.503$  (a),  $\lambda_{max} 271$  нм,  $A 0.926$  (б).

Невысокая по интенсивности ( $\epsilon_{780} 16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и растянутая полоса в области длин волн 600–850 нм, как и в случае растворов меламина, содержащих медь(II), практически совпадает с полосой поглощения аквакомплекса меди(II). Такие изменения в УФ спектре 2,4,6-триаминопиримидина при введении меди(II) и отсутствие изменений в видимой части спектра могут свидетельствовать в пользу внешнесферного комплексообразования [13]. Мож-

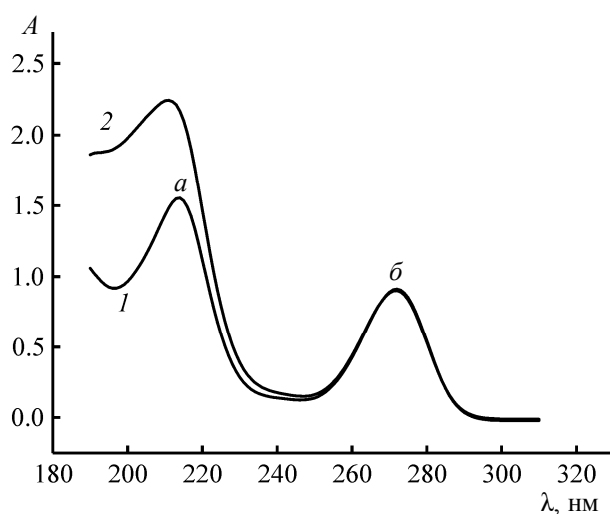
но полагать, что молекулы 2,4,6-триаминопиримидина (внешнесферные) и воды внутренней координационной сферы аквакомплекса меди(II) за счет водородных связей соединены непосредственно (а) либо в объединении внутренней и внешней координационных сфер участвует дополнительная молекула воды (б).



Спектр поглощения раствора пирафена очень напоминает спектр поглощения 2,4,6-триаминопиримидина, а именно: также присутствуют две полосы поглощения в УФ области, несколько смещенные в длинноволновую область: 214 против 210 нм для первой полосы, 272 и 270 – для второй. Интенсивность первой полосы поглощения пирафена по сравнению с таковой для 2,4,6-триаминопиримидина уменьшена ( $\epsilon_{210} 2.93 \cdot 10^4$  и  $\epsilon_{214} 2.42 \cdot 10^4$ ), второй – увеличена ( $\epsilon_{270} 1.29 \cdot 10^4$  и  $\epsilon_{272} 1.42 \cdot 10^4$ ).

При введении меди(II), как и в случае с 2,4,6-триаминопиримидином, положение полос поглощения мало изменяется (рис.7). Возрастает интенсивность поглощения первой полосы ( $\Delta A_1 0.690$ , а в системе с 2,4,6-триаминопиримидином  $\Delta A_1 0.629$ ). Далее, если в системе с 2,4,6-триаминопиримидином увеличение интенсивности поглощения второй полосы при  $\lambda_{max} 270$  составляет  $\Delta A_2 0.102$ , то для системы пирафен–медь(II) интенсивность второй полосы остается без изменения. Не исключено, таким образом, и участие самого пирафена во внешнесферном взаимодействии с медью(II),

Из раствора, полученного смешением горячих солянокислых растворов хлорида меди(II) и 2,4,6-триаминопиримидина, выделены желто-коричневатые кристаллы. Их состав, по данным элементного анализа, отвечает брутто-формуле  $C_4H_9CuCl_4N_5$ , или  $YH_2[CuCl_4]$ . Соединение, по всей видимости, является внешнесферным комплексным. Как известно, медь(II) образует с хлорид-ионами четыре моноядерных комплекса состава от 1:1 до 1:4 [14].



**Рис. 7.** Спектры поглощения растворов пирарфена в отсутствие (1) и в присутствии меди(II) (2).  $c_{\text{У-НА}} 6.4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{Cu}^{2+}] = 3.9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. 1  $\lambda_{\text{max}}$  214 нм,  $A$  1.55,  $\varepsilon$   $2.42 \cdot 10^4$  (а),  $\lambda_{\text{max}}$  272 нм,  $A$  0.91,  $\varepsilon$   $1.42 \cdot 10^4$  (б); 2  $\lambda_{\text{max}}$  211 нм,  $A$  2.24 (а),  $\lambda_{\text{max}}$  272 нм,  $A$  0.90 (б).

В кислой среде 2,4,6-триаминопиримидин протонируется и может являться эффективным катионным противоионом в реакциях образования малорастворимых в воде соединений.

Для 2-аминопиримидина известен близкий по составу комплекс  $(\text{НАмруг})_2\text{CuCl}_4$  [наряду с такими, как  $(\text{НАмруг})\text{CuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{НАмруг})_2\text{Cu}_2\text{Cl}_6$ , где  $\text{НАмруг}^+$  – 2-аминопиримидиний] [15]. Эти соединения исследованы методами термического анализа, ИК спектроскопии, ЭПР, измерена также их магнитная восприимчивость. Анализ полученных результатов позволил авторам [15] сделать заключение о внешнесферной координации 2-аминопиримидиния. Соединения данного вида, как было отмечено в обзоре [16], интересны в качестве первых примеров ионных координационных соединений в ряду аминокетероциклов с катионными N-основаниями.

В некоторых случаях катионы меламина ведут себя подобно катионам 2,4,6-триаминопиримидиния. Так, синтезирован и исследован в твердом состоянии комплекс свинца(II) с меламином и пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой [17], в котором присутствуют внешнесферные молекулы меламина и катионы меламина.

Не удалось выделить соединение меди(II) с пирарфеном. Сливание горячих солянокислых растворов пирарфена и хлорида меди(II) не сопровождается выпадением осадка в отличие от подобной процедуры с 2,4,6-триаминопиримидином. Спустя неделю

растворы оставались прозрачными, сохраняя присущий крепким солянокислым растворам хлорида меди(II) ярко-зеленый цвет.

### Экспериментальная часть

Значения pH растворов измеряли на pH-метре pH-673 М. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод (ЭЛС – 43-07), электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов зарегистрированы относительно воды на спектрофотометре Lambda 35 101N6112101 (Perkin–Elmer UV WinLab) и SPEKOL 11 в кварцевых кюветках ( $l$  1 см).

Растворы 2,4,6-триаминопиримидина (Lancaster) и пирарфена 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. Рабочие растворы бескарбонатного едкого натра, хлороводородной кислоты, нитратов меди(II), лантана(III), кобальта(II), сульфатов никеля(II) и магния(II) приготовлены из реактивов марки ХЧ. Концентрацию рабочих растворов устанавливали методами объемного анализа.

В ходе эксперимента растворы 2,4,6-триаминопиримидина титровали pH-метрически растворами хлороводородной кислоты, а растворы пирарфена – 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), кобальт(II), магний(II) либо лантан(III). Титруемые растворы перемешивали на магнитной мешалке.

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, как и в работе [7], обрабатывали по программе SPESSP [18]. Достоверность выбранных моделей охарактеризована факторами F и R [19, 20]. Средняя доля отклонений экспериментальных данных от расчетных (R-фактор [20]) составила менее 0.05 (5%).

Геометрия монопротонированной молекулы 2,4,6-триаминопиримидина оптимизирована с помощью метода молекулярной механики MM2 (программный пакет ChemOffice 12.0) [10].

**Синтез пирафена.** К суспензии 2.68 г (0.02 моль) 2,4,6-триаминопиримидина в 30 мл метанола при 50–55°C прибавляли по каплям при энергичном перемешивании 3.2 г (0.025 моль, 15%-ный избыток по отношению к 2,4,6-триаминопиримидину) бис-(оксиметил)фосфиновой кислоты в 25 мл абсолютного метанола и перемешивали 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме водоструйного насоса при 50°C. Выход 4.1 г (76%), т. пл. 187–188°C. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta_{\text{P}}$  35.9 м. д. Найдено, %: С 28.66; Н 5.57; N 27.34; P 12.57.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 28.68; Н 5.58; N 27.89; P 12.35. *M* 251.

**Синтез  $\text{YH}_2[\text{CuCl}_4]$ .** Эквимолярные количества 2,4,6-триаминопиримидина ( $1.88 \cdot 10^{-3}$  моль, 0.2359 г) и дигидрата хлорида меди(II) ( $1.88 \cdot 10^{-3}$  моль, 0.3214 г), помещенные в отдельные стаканы, растворяли в минимальном объеме горячего 6 М. раствора HCl. Затем к раствору 2,4,6-триаминопиримидина приливали раствор соли меди(II). Из полученного раствора зеленого цвета при естественном испарении постепенно выделяются игольчатые кристаллы желто-зеленой окраски. После полного испарения жидкости сухой продукт взвешивали и анализировали. Выход 0.5978 г (95.4%). Найдено, %: С 15.01; Н 2.14; Cl 39.12; Cu 19.06; N 20.72.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_4\text{CuN}_5$ . Вычислено, %: С 14.43; Н 2.71; Cl 42.70; Cu 19.11; N 21.05. *M* 332.5.

Содержание меди в образце (*m*, г) после растворения его навески в концентрированном растворе аммиака определено спектрофотометрически с использованием построенного по стандартным растворам градуировочного графика. Условия приготовления стандартных растворов такие же, как и при синтезе самого образца. Градуировочная функция для  $\lambda$  630 нм имеет вид:  $A - (0.037 \pm 0.005) = (39.06 \pm 0.62)m$ ,  $r$  0.99975.

### Список литературы

- [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. Пат. РФ 2281939 (2006).  
 [2] Фаттахов С.Г., Лосева Н.Л., Резник В.С., Коновалов А.И.,

Алябьев А.Ю., Гордон Л.Х., Зарипова Л.П. Пат. РФ 2158735 (2000).

- [3] Фаттахов С.Г., Резник В.С., Коновалов А.И. // Тезисы докл. научно-практ. семинара «Биологически активные вещества в сверхмалых дозах. Препараты двойного назначения». Москва, 2007. С. 18.  
 [4] Карпова Г.А. // Вестн. Саратов. госагроунив. им. Н.И. Вавилова. 2008. № 3. С. 23.  
 [5] Алексеева О.М., Ким Ю.А., Ягольник Е.А., Голощапов А.Н., Бурлакова Е.Б., Фаттахов С.Г. // Тезисы докл. VIII Всеросс. конф. с междунар. участием «Химия и медицина». Уфа: АН РБ, Гилем. 2010. С. 98.  
 [6] Сальников Ю.И., Боос Г.А., Фаттахов С.Г., Кузьмина Н.Л., Неклюдов В.В. // Ученые записки КГУ. 2009. Т. 151. № 4. С. 29.  
 [7] Сальников Ю.И., Боос Г.А., Рыжкина И.С., Фаттахов С.Г., ЧмUTOва Г.А., Зарипова Г.Р. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 323.  
 [8] Roth B., Strelitz J.Z. // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. N 4. P. 821.  
 [9] Albert A., Goldacre R., Phillips J. // J. Chem. Soc. 1948. P. 2240.  
 [10] Cambridgesoft – ChemBioOffice Ultra, ver. 12.0 <http://cambridgesoft.com/software/chembiooffice>.  
 [11] Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.  
 [12] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965. 390 с.  
 [13] Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. Красноярск: Изд. Красноярск. унив., 1986. 312 с.  
 [14] Bjerrum J., Skibsted L.H. // Acta Chem. Scand. (A). 1977. Vol. 31. N 8. P. 673.  
 [15] Manfredini T., Pellacani G.C., Bonamartini-Corradi A., Battaglia L.P., Guarini G.G.T., Giusti J.G., Pon G., Willett R.D., West D.X. // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 12. P. 2221.  
 [16] Гарновский Д.А., Гарновский А.Д., Садименко А.П., Сигейкин С.Г. // Коорд. хим. 1994. Т. 20. № 2. С. 83.  
 [17] Sharif M.A., Aghabozorg H., Shokrollahi A., Kickelbick G., Moghimi A., Shamsipur M. // Pol. J. Chem. 2006. Vol. 80. N 6. P. 847.  
 [18] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. Казанск. унив., 1989. 287 с.  
 [19] Дорфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.  
 [20] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.