

УДК 541:49:546.722:547.495.9

С.В. Зубков ^а, А.В. Мазепа ^б, В.О. Гельмбольдт ^а**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С АМИНОГУАНИЗОНОМ ИЗАТИНА И НИТРОАМИНОГУАНИЗОНОМ ИЗАТИНА**^а Одесский национальный медицинский университет^б Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

Координационные соединения железа(II) с основаниями Шиффа, проявляющие различные виды биологической активности, представляют интерес в качестве потенциальных лекарственных препаратов. В работе обсуждаются результаты синтеза и изучения строения комплексов железа(II) с аминогуанизоном изатина (L¹H) и нитроаминогуанизоном изатина (L²H). Основания Шиффа были получены путем реакции конденсации изатина с соответствующими производными гуанидина. Комплексы железа(II) синтезированы путем взаимодействия FeCl₂·4H₂O с основаниями Шиффа L¹H·HCl и L²H в среде этанола; синтез осуществляли в нейтральной и щелочной средах. Продукт комплексообразования железа(II) с лигандом L²H в нейтральной среде получить не удалось, что было связано с электронноакцепторным эффектом нитрогруппы лиганда. Состав и вероятное строение синтезированных комплексов [Fe(L¹H₂)₂Cl₂]Cl₂ (желтый, выход 76%), [Fe(L¹)₂] и [Fe(L²)₂] (оба зеленые, выход 46% и 54%, соответственно) установлены по данным элементного анализа, электропроводности, ИК-, электронной спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Комплекс состава [Fe(L¹H₂)₂Cl₂]Cl₂ охарактеризован также масс-спектром FAB. Судя по полученным спектральным и магнетохимическим данным, комплексы имеют *bis*-хелатное строение с октаэдрической и плоскоквадратной конфигурацией координационных полиэдров FeN₂O₂Cl₂ и FeN₂O₂, соответственно. Планируется изучение фармакологической активности синтезированных соединений.

Ключевые слова: комплексы железа (II), синтез, основания Шиффа, производные аминогуанидина и нитроаминогуанидина.

Введение

Как известно [1], железосодержащие белковые структуры являются важными участниками различных биохимических процессов: обратимого связывания кислорода для транспорта (гемоглобин) или накопления (миоглобин), каталитического окисления кислородом различных функциональных групп (цитохром P450), каталитического разложения перекисей (каталаза, пероксидаза).

В свою очередь, комплексы железа(II, III) с различным N-, O-, S-донорным лигандным окружением активно изучаются в качестве потенциальных лекарственных препаратов с антираковой [2–4], антипролиферативной [5] и антибактериальной активностью [6]. К лигандным системам, представляющим интерес в качестве биологически активных компонент комплексов,

относятся производные гуанидина, проявляющие широкий спектр фармакологической активности и используемых в клинической практике как антигистаминные, противодиабетические, антибактериальные, противопаразитарные и противогрибковые препараты [7]. В ряду изученных ранее оснований Шиффа – продуктов конденсации аминогуанидина и нитроаминогуанидина и ароматических альдегидов, а также комплексов этих лигандов с ионами никеля(II), была выявлена интерферониндуцирующая активность и способность индуцировать синтез некоторых ферментов, а также противогерпетическая активность [8]. Настоящая работа является продолжением исследований [8] и посвящена синтезу и изучению физико-химических характеристик новых комплексов железа(II) с производными амино- и нитрогуанидина.

Экспериментальная часть

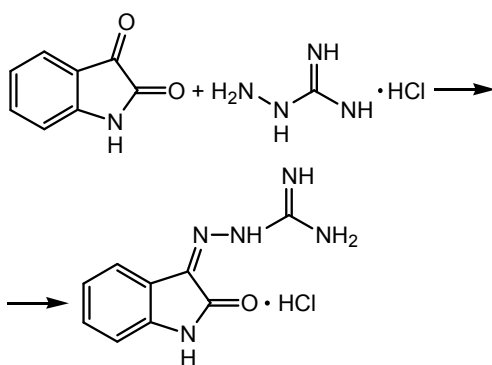
Анализ содержания азота проводили по методу Дюма [9], хлора – по Шенигеру [9], железа – комплексометрическим титрованием с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора [10].

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (область $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$, образцы готовили в виде таблеток с KBr). Масс-спектры FAB регистрировали на спектрометре VG 7070 (VG Analytical) (десорбцию ионов с поверхности жидкой фазы осуществляли пучком атомов аргона с энергией 8 кэВ, в качестве матрицы использовали *m*-нитробензиловый спирт). Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л регистрировали на приборе SPECORD UV VIS в диапазоне $14000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$.

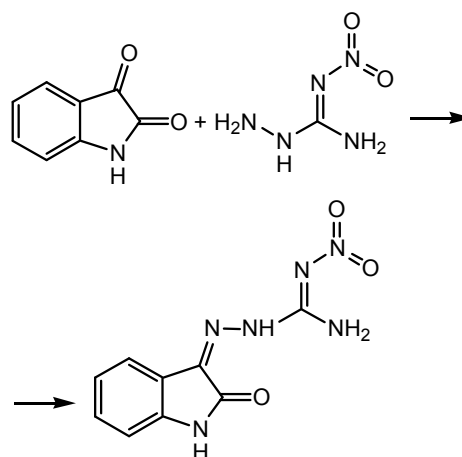
Сопротивление растворов комплексов с концентрацией 10^{-3} моль/л измеряли с помощью измерителя LCR E 7-8 и рассчитывали молярную электропроводность.

Эффективный магнитный момент синтезированных комплексов определяли по методу Гуи [11], в качестве стандарта для калибровки использовали соль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гидрохлорид аминогуанидина получали путем взаимодействия гидрокарбоната аминогуанидина с соляной кислотой, нитроаминогуанидин – по методике [12]. Изатин – коммерческий препарат («ч.»).

Аминогуанизон изатина гидрохлорид ($\text{L}^1\text{H} \cdot \text{HCl}$) синтезирован по методике [13]:

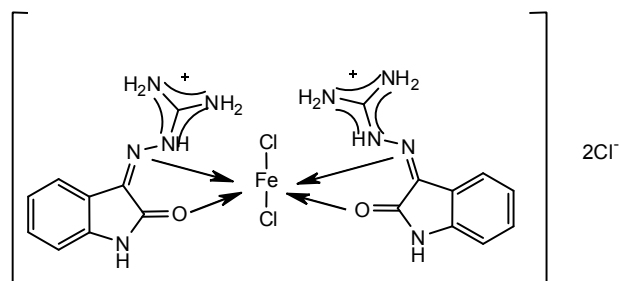


Нитроаминогуанизон изатина (L^2H):



К 2,9 г (0,025 моль) изатина в 50 мл этанола прибавили 2,5 г (0,025 моль) нитроаминогуанидина и нагревали с обратным холодильником 4 ч. Раствор охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали осадок нитроаминогуанизона изатина, промывали на фильтре 15 мл этанола и сушили при комнатной температуре. Выход L^2H 5,0 г (80,5%).

Комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (I) получали по следующей методике:

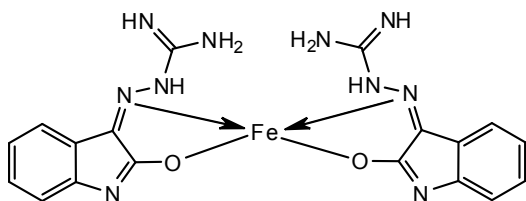


4,79 г (0,02 моль) $\text{L}^1\text{H} \cdot \text{HCl}$ в 25 мл этанола помещали в колбу с обратным холодильником и нагревали до кипения. К полученному раствору прибавляли 3,97 г (0,02 моль) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; раствор нагревали с обратным холодильником 4 часа, охлаждали, фильтровали под вакуумом, кристаллы комплекса промывали на фильтре небольшим количеством этанола. Выход комплекса I 4,6 г (76%).

Найдено, %: Fe – 8,0; Cl – 22,9; N – 24,5.

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{Fe}$, %: Fe – 9,3; Cl – 23,5; N – 23,1.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ (II):



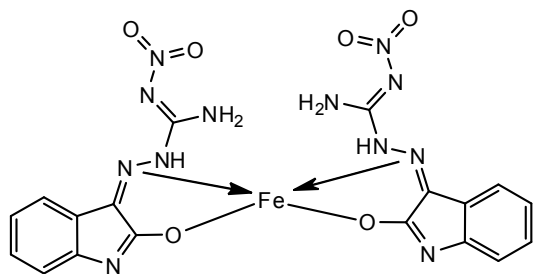
4,79 г (0,02 моль) $\text{L}^1\text{H}\cdot\text{HCl}$ в 30 мл этанола помещали в колбу с обратным холодильником и нагревали до кипения. К полученному раствору прибавляли раствор 1,98 г (0,01 моль) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл этанола; раствор нагревали с обратным холодильником 2 ч, а затем прибавляли 1,6 г (0,04 моль) раствора гидроксида натрия в 30 мл этанола. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником еще 3 ч, охлаждали, фильтровали под вакуумом, кристаллы комплекса промывали на фильтре небольшим количеством этилового спирта. Выход комплекса II 3,4 г (46%).

Найдено, %: Fe – 11,9; N – 31,9.

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Fe}$, %: Fe – 12,1; N – 30,4.

Попытка синтезировать комплекс железа(II) с молекулярной формой лиганда L^2H оказалась безуспешной; очевидно, электронноакцепторный эффект нитрогруппы заметно понижает электронную плотность на донорных центрах лиганда.

Комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ (III):



Использовали последовательность операций, аналогичную синтезу комплекса (II): в реакцию вводили 2,5 г (0,01 моль) L^2H , 0,4 г (0,01 моль) гидроксида натрия и 1,98 г (0,01 моль) $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выход комплекса III 1,2 г (54%).

Найдено, %: Fe – 9,8; N – 32,8.

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{Fe}$, %: Fe – 10,2; N – 30,6.

Результаты и их обсуждение

Некоторые физико-химические характеристики синтезированных комплексов I–III приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые характеристики комплексов I–III

№ п.п.	Состав	Цвет	λ , см ² /(Ом·моль) (этанол)
I	$[\text{Fe}(\text{L}^1\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	желтый	93
II	$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$	зеленый	28
III	$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$	зеленый	32

Из табл. 1 видно, что в комплексе I реализуется соотношение металл:лиганд:хлор, равное 1:2:4, в комплексах II и III соотношение металл: лиганд – 1:2. Отсутствие в составе комплексов II и III хлора, а также характер их диссоциации, соответствующий неэлектролитам (табл. 1), позволяют отнести соединения II и III к внутрикомплексным соединениям. Выяснение особенностей координации лигандов в комплексах I–III было проведено на основе результатов сравнительного анализа ИК-спектров лигандов и комплексов (табл. 2). Так, в ИК-спектре $\text{L}^1\text{H}\cdot\text{HCl}$ в области 3500–3200 см⁻¹ регистрируются интенсивные полосы колебаний $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$. Фиксируемые изменения спектральной картины в указанном интервале частот при переходе к спектру комплекса I отражают, очевидно, перераспределение Н-связей в структуре комплекса I. В то же время указанный переход сопровождается смещением полос колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ в область меньших волновых чисел на 14 и 24 см⁻¹ соответственно, что можно отнести к эффектам координации $\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Fe}$ и $\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{Fe}$.

Предложенное строение комплекса I с протонированной формой лиганда согласуется с типом диссоциации комплекса и косвенно подтверждается результатами его масс-спектрального изучения: в масс-спектре ФАВ фиксируется пик иона $[\text{L}^1\text{H}_2]^+$ с максимальной интенсивностью ($m/z=204$, $I=100\%$). Отметим, что образование комплексов с протонированными лигандами довольно необычно, однако подобные примеры описаны в литературе, в частности, комплекс ZnCl_2 с протонированной формой замещенного производного пиридина [14].

В ИК-спектре комплекса II, в отличие от спектра лиганда $\text{L}^1\text{H}\cdot\text{HCl}$, наблюдается исчезновение полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1674 см⁻¹ и появление новой полосы колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ при

Таблица 2

Волновые числа (см^{-1}) максимумов некоторых полос поглощения в ИК-спектрах лигандов и комплексов I–III

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}), \delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	$\nu(\text{Fe}-\text{N})$
$\text{L}^1\text{H}\cdot\text{HCl}$	1674	–	3447, 3340, 3201	1621, 1590	1674	–	–
I	1660	–	3453, 3383, 3208, 3026	1629, 1592	1650, 1631	431	550
II	–	1049	3460, 3402, 3299	1620	1648	470	601
L^2H	1721	–	3436, 3156	1616	1540	–	–
III	–	1003	3480, 3358, 3252, 3120	1618	1663, 1610, 1589	488	598

1049 см^{-1} , что отражает превращение карбонильной группы в оксиминную группировку и образование ковалентной связи Fe–O. Аналогичная тенденция наблюдается и при сравнении спектров L^2H и комплекса III: полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1721 см^{-1} в спектре лиганда трансформируется в полосу $\nu(\text{C}-\text{O})$ около 1003 см^{-1} при переходе к спектру комплекса III. В свою очередь, колебания $\nu(\text{Fe}-\text{O})$ и $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ идентифицированы в длинноволновой области ИК-спектров комплексов I–III в виде малоинтенсивных полос поглощения при 431, 470, 488 см^{-1} и 550, 601, 598 см^{-1} , соответственно.

Судя по результатам магнетохимических измерений (табл. 3), комплексы I–III парамагнитны: I имеет октаэдрическую конфигурацию ($\mu_{\text{эфф}}=5,1$ МБ) [11], что согласуется с фиксацией в ЭСП комплекса низкоэнергетической полосы при 14200 см^{-1} (переход ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$) [15].

Значения положения низкоэнергетических полос поглощения в ЭСП для комплексов II и III наряду с их составом и значениями эффективных магнитных моментов позволяют провести отнесение полиэдров комплексов к плоскоквадратному типу; высокоэнергетические полосы в ЭСП для I и II связаны с переносом заряда в молекулах координированных лигандов.

Таблица 3

Значения эффективных магнитных моментов и полосы поглощения в ЭСП комплексов I – III

Комплекс	Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$, МБ	Полосы в ЭСП, см^{-1}
I	5,1	14200 (${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$) 29000 (перенос заряда)
II	4,1	14500 (${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$) 25500 (перенос заряда)
III	4,3	14200 (${}^5\text{B}_{2g} \rightarrow {}^5\text{A}_{1g}$)

Выводы

Путем конденсации изатина с амино- и нитроаминогуанидином получены основания Шиффа – хелатообразующие полидентатные N-, O-донорные лиганды.

Продуктами комплексообразования дихлорида железа с аминогуанизоном изатина и нитроаминогуанизоном изатина в нейтральной и щелочной средах являются бис-хелатные комплексы состава $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{H}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$, $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{H})_2]$ с октаэдрической и плоскоквадратной конфигурацией соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cowan J.A.* Inorganic biochemistry: an introduction. 2nd ed. – N.Y.: Wiley – 1997. – 456 p.
2. *Recent advances in iron complexes as potential anticancer agents / Wani W.A., Baig U., Shreaz S. et al. // New J. Chem. – 2016. – Vol.40. – P.1063-1090.*
3. *Synthesis, characterization and crystal structures of two pentagonal-bipyramidal Fe(III) complexes with dihydrazone of 2,6-diacetylpyridine and Girard's T reagent. Anticancer properties of various metal complexes of the same ligand / Andelkovic K., Milenkovic M.R., Pevec A. et al. // J. Inorg. Biochem. – 2017. – Vol.174. – P.137-149.*
4. *Anticancer and antiangiogenic iron (II) complexes that target thioredoxin reductase to trigger cancer cell apoptosis / Xie L., Luo Z., Zhao Z., Chen T. // J. Med. Chem. – 2017. – Vol.60. – P.202-214.*
5. *Effects of terminal substitution and iron coordination on antiproliferative activity of L-proline-salicylaldehyde thiosemicarbazone hybrids / Milunovic M.N.M., Dobrova A., Novitchi G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Vol.40. – P.773-4783.*
6. *Synthesis and characterization of new Schiff base transition metal complexes derived from drug together with biological potential study / Mumtaz A., Mahmud T., Elsegood M.R., Weaver G.W. // J. Nucl. Med. Radiat. Therapy. – 2016. – Vol.7. – Art. No. 310.*
7. *Greenhill J. V., Lue P.* Amidines and guanidines in medicinal chemistry // *Progr. Med. Chem.* – 1993. – Vol.30. – P.203-326.

8. Изучение антигерпетической активности производных гуанидина / Варбанец Л.Д., Сейфуллина И.И., Зубков С.В., Дорохтей И.Л. // Физиологически активные соединения. – 2002. – Т.34. – № 2. – С.76-79.

9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия. – 1975. – 224 с.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.

11. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. – М.: Наука. 1980. – 302 с.

12. Henry R.A., Makosky R.C., Smith G.B.L. Preparation of nitroaminoguanidine // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol.73. – P.474.

13. King H., Wright J. 2-amino-1,3,4-indotriazine. The reaction between isatin and aminoguanidine // J. Chem. Soc. – 1948. – P.2314-2318.

14. Gierczyk B., Schroeder G., Franski R. Unexpected formation of complexes between a protonated organic ligand and a neutral salt molecule studied by electrospray ionization mass spectrometry // Eur. J. Mass Spectr. – 2010. – Vol.16. – P.577-585.

15. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч.: Ч. 2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 445 с.

Поступила в редакцию 14.03.2018

КОМПЛЕКСИ ЗАЛІЗА(II) З АМІНОГУАНІЗОНОМ ІЗАТИНУ І НІТРОАМІНОГУАНІЗОНОМ ІЗАТИНУ

С.В. Зубков, О.В. Мазепа, В.О. Гельмбольдт

Координаційні сполуки заліза(II) з основами Шиффа, що проявляють різні види біологічної активності становлять інтерес як потенційні лікарські препарати. У роботі обговорюються результати синтезу і вивчення будови комплексів заліза(II) з аміногуанізоном ізатину (L^1H) і нітроаміногуанізоном ізатину (L^2H). Основи Шиффа були одержані шляхом реакції конденсації ізатину з відповідними похідними гуанідину. Комплекси заліза(II) синтезовані шляхом взаємодії $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ з основами Шиффа $L^1H \cdot HCl$ і L^2H в середовищі етанолу; синтез здійснювали в нейтральному і лужному середовищах. Продукт комплексоутворення заліза(II) з молекулярною формою ліганду L^2H одержати не вдалося, що було пов'язано з електронноакцепторним ефектом нітрогрупи ліганду. Склад і ймовірна будова синтезованих комплексів $[Fe(L^1H)_2Cl_2]Cl_2$ (жовтий, вихід 76%), $[Fe(L^1)_2]$ і $[Fe(L^2)_2]$ (обидва зелені, вихід 46% і 54% відповідно) встановлені за даними елементного аналізу, електронної спектроскопії, ІЧ, електронної спектроскопії, статичної магнітної сприйнятливості. Координаційна сполука складу $[Fe(L^1H)_2Cl_2]Cl_2$ охарактеризована також мас-спектром FAB. Судячи з отриманих спектральних і магнетохімічних даних, комплекси мають біс-хелатну будову з октаедричною і плоскочовратною конфігурацією координаційних полієдрів $FeN_2O_2Cl_2$ і FeN_2O_2 відповідно. Планується вивчення фармакологічної активності синтезованих сполук.

Ключові слова: комплекси заліза(II), синтез, основи Шиффа, похідні аміногуанідину і нітроаміногуанідину.

COMPLEXES OF IRON (II) WITH AMINOGUANIZONE OF ISATIN AND NITROAMINOGUANIZONE OF ISATIN

S.V. Zubkov^a, A.V. Mazepa^b, V.O. Gelmboldt^a

^a Odessa National Medical University, Odessa, Ukraine

^b A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, Ukraine

Iron (II) coordination compounds with Schiff bases exhibiting different types of biological activity are of interest as potential drugs. The results of synthesis and study of the structure of iron (II) complexes with aminoguanizone of isatin (L^1H) and nitroaminoguanizone of isatin (L^2H) are discussed. The Schiff bases were obtained by the reaction of condensation of isatin with the corresponding guanidine derivatives. Iron (II) complexes were synthesized by the interaction of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ with Schiff bases $L^1H \cdot HCl$ and L^2H in ethanol medium; the synthesis was carried out in neutral and alkaline media. The product of the reaction of iron (II) with the molecular form of the L^2H ligand was not obtained, which was due to the electron-withdrawing effect of the nitro group of the ligand. The composition and the probable structure of the synthesized complexes $[Fe(L^1H)_2Cl_2]Cl_2$ (yellow), $[Fe(L^1)_2]$ and $[Fe(L^2)_2]$ (both green, the yields are 46% and 54%, respectively) are determined by elemental analysis, conductivity, IR and electron spectroscopies, and the data on static magnetic susceptibility. Coordination compound $[Fe(L^1H)_2Cl_2]Cl_2$ was also characterized by FAB mass-spectroscopy. From the obtained data of spectral and magnetochemical measurements, one can conclude that the complexes have a bis-chelate structure with an octahedral and square-planar configuration of the coordination polyhedra $FeN_2O_2Cl_2$ and FeN_2O_2 , respectively. It is planned to study the pharmacological activity of the synthesized compounds.

Keywords: iron (II) complexes; synthesis; Schiff bases; aminoguanidine and nitroaminoguanidine derivatives.

REFERENCES

1. Cowan J.A., *Inorganic biochemistry: an introduction*. 2nd edition. Wiley, New York, 1997. 456 p.
2. Wani W.A., Baig U., Shreaz S., Shiekh R.A., Iqbal P.F., Jameel E., Ahmad A., Mohd-Setapar S.H., Mushtaqueh Md., Hun L.T. Recent advances in iron complexes as potential anticancer agents. *New Journal of Chemistry*, 2016, vol. 40, pp. 1063-1090.
3. Anelkovic K., Milenkovic M.R., Pevec A., Turel I., Matic I.Z., Vujcic M., Sladic D., Radanovic D., Bradan G., Belosevic S., Cobeljic B. Synthesis, characterization and crystal structures of two pentagonal-bipyramidal Fe(III) complexes with dihydrazone of 2,6-diacetylpyridine and Girard's T reagent. Anticancer properties of various metal complexes of the same ligand. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2017, vol. 174, pp. 137-149.
4. Xie L., Luo Z., Zhao Z., Chen T. Anticancer and antiangiogenic iron(II) complexes that target thioredoxin reductase to trigger cancer cell apoptosis. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 60, pp. 202-214.
5. Milunovic M.N.M., Dobrova A., Novitchi G., Gligorijevic N., Radulovic S., Kozisek J., Rapta P., Enyedy E.A., Arion V.B. Effects of terminal substitution and iron coordination on antiproliferative activity of L-proline-salicylaldehyde thiosemicarbazone hybrids. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 40, pp. 4773-4783.

6. Mumtaz A., Mahmud T., Elsegood M.R., Weaver G.W. Synthesis and characterization of new Schiff base transition metal complexes derived from drug together with biological potential study. *Journal of Nuclear Medicine & Radiation Therapy*, 2016, vol. 7, article no. 310. Available at: <https://doi.org/10.4172/2155-9619.1000310>.

7. Greenhill J.V., Lue P. 5 Amidines and guanidines in medicinal chemistry. *Progress in Medicinal Chemistry*, 1993, vol. 30, pp. 203-326.

8. Varbanets L.D., Seyfullina I.I., Zubkov S.V., Dorohtey I.L. Izuchenie antigerpeticheskoy aktivnosti proizvodnykh guanidina [Study on the antiherpetic activity of guanidine derivatives]. *Fiziologicheski Aktivnyie Soedineniya*, 2002, vol. 34, no. 2, pp. 76-79. (in Russian).

9. Klimova V.A., *Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii* [The main micromethods of the analysis of organic compounds]. Khimiya, Moscow, 1975. 224 p. (in Russian).

10. Shvartsenbah G., Flashka G., *Kompleksonometricheskoe titrovanie* [Complexometric titration]. Khimiya, Moscow, 1970. 360 p. (in Russian).

11. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V., *Vvedenie v magnetokhimiyu. Metod staticheskoi magnitnoi vospriimchivosti v khimii* [An introduction to magnetochemistry. The method of statistical magnetic susceptibility in chemistry]. Nauka, Moscow, 1980. 302 p. (in Russian).

12. Henry R.A., Makosky R.C., Smith G.B.L. Preparation of nitroaminoguanidine. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, pp. 474-474.

13. King H., Wright J. 2-amino-1,3,4-indotriazine. The reaction between isatin and aminoguanidine. *Journal of the Chemical Society*, 1948, pp. 2314-2318.

14. Gierczyk B., Schroeder G., Franski R. Unexpected formation of complexes between a protonated organic ligand and a neutral salt molecule studied by electrospray ionization mass spectrometry. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2010, vol. 16, pp. 577-585.

15. Liver E., *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedinenii*. [Electronic spectroscopy of inorganic compounds]. Mir, Moscow, 1987. 445 p. (in Russian).