

В.И.Пехньо, А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, И.П.Куценко, В.В.Грачевский, А.Б.Роженко

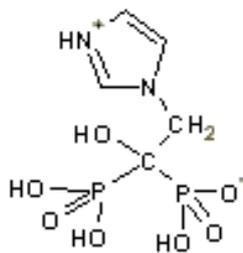
### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С [1-ГИДРОКСИ-2(1Н-ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)-ЭТИЛИДЕН]БИСФОСФОНОВОЙ (ЗОЛЕДРОНОВОЙ) КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ С ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АНИОНОВ ХЛОРА

Методом рН-потенциометрии, электронной спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  исследовано комплексообразование  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  с [1-гидрокси-2(1Н-имидазол-1-ил)этилиден]бисфосфоновой (золедроновой,  $\text{Zol}$ ,  $\text{H}_4\text{L}$ ) кислотой в водных растворах при физиологической концентрации хлорид-ионов (0.15 моль/л  $\text{KCl}$ ). Рассчитана константа образования анионного комплекса состава  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$  ( $\lg\beta = 37.82(0.09)$ ). Установлено, что в комплексе эквимолярного состава молекула золедроновой кислоты координирована к палладию(II) монодентатно атомом азота имидазольного кольца. Показана возможность образования в растворе комплексов с координацией к палладию(II) от 1 до 4 молекул золедроновой кислоты в зависимости от соотношения металл:лиганд и значений рН.

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения бисфосфоновых кислот широко используются при лечении заболеваний костной ткани [1, 2]. Наиболее эффективной в ряду препаратов этой группы является [1-гидрокси-2(1Н-имидазол-1-ил)этилиден]бисфосфоновая (золедроновая,  $\text{Zol}$ ,  $\text{H}_4\text{L}$ ) кислота и ее ди- и тринатриевые соли, которые проявляют наибольшую антирезорбционную активность и обладают прямыми противоопухолевыми свойствами [3, 4].

Имеющиеся в настоящее время в литературе данные, свидетельствующие о противоопухолевой активности комплексов палладию(II) с производными фосфоновых кислот, обуславливают необходимость изучения реакций комплексообразования палладию(II) с указанным выше классом лигандов в растворах с физиологической концентрацией хлорид-ионов [5, 6].

Золедроновая кислота является комплексонном, содержащим две фосфоновые группы, гидроксигруппу и имидазольный остаток:



Наличие в составе золедроновой кислоты нескольких донорных атомов позволяет полу-

чать комплексы с различным способом координации лиганда.

При исследовании комплексов щелочных [7, 8], щелочно-земельных [9] и ряда  $3d$ -металлов [10–12] с золедроновой кислотой в кристаллическом состоянии было установлено, что ни в одном из изученных комплексов атомы азота имидазольного остатка лиганда участия в координации к иону металла не принимают. Напротив, при изучении комплексов палладию(II) с имидазолом и имидазолпроизводными лигандами выявлено большое сродство палладию(II) к имидазольному атому азота [13–17]. В зависимости от условий синтеза и соотношения металл : лиганд были выделены комплексы  $[\text{Pd}(\text{im})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{im})_3\text{Cl}]\text{Cl}$  и  $[\text{Pd}(\text{im})_4\text{Cl}_2]$ , где  $\text{im}$  — имидазол и алкилзамещенные имидазола. Во всех синтезированных комплексах палладию(II) установлена координация лиганда к центральному иону металла атомом азота имидазольного кольца.

Таким образом, исходя из химической формулы золедроновой кислоты, можно предположить два способа координации лиганда к палладию(II) — бидентатный, двумя атомами кислорода фосфоновых групп, как в комплексах палладию(II) с оксиэтилидендифосфоновой и метиленидифосфоновой кислотами [18, 19], и монодентатный — атомом азота имидазольного кольца.

Цель данной работы — определение состава, устойчивости, способа координации лиганда и концентрационных условий образования комплексов в системе  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]\text{—Zol}$  в рас-

ворах, содержащих 0.15 моль/л KCl.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В работе использовали  $K_2[PdCl_4]$ , синтезированный из  $PdCl_2$  марки ч. по методике [20], и золедроновой кислоты моногидрат — коммерческий препарат (CAS (Sigma Aldrich)).

pH-потенциометрическое титрование золедроновой кислоты проводили 0.1 моль/л раствором KOH, свободным от карбонатов, при  $20 \pm 0.1$  °C. Концентрация кислоты (C) в исходном растворе составляла  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, начальный объем титруемых растворов — 20 мл, ионная сила раствора — 0.15 моль/л KCl.

Комплексообразование в системе  $K_2[PdCl_4]$  — золедроновая кислота изучали спектрофотометрически и pH-потенциометрически для серии растворов с постоянной концентрацией  $K_2[PdCl_4]$  ( $C_{Pd} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и переменной концентрацией лиганда ( $C_{Zol} = 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (рис. 1).

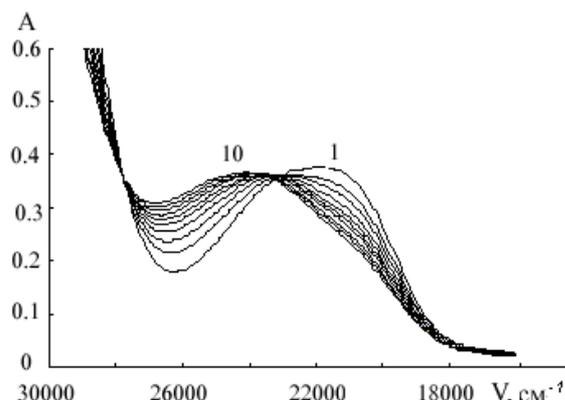


Рис. 1. ЭСП системы  $K_2[PdCl_4]$ —Zol.  $C_{Pd(II)} = 2.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_{Zol} = 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в 0.15 моль/л KCl; pH: 1 — 3.20; 2 — 2.95; 3 — 2.82; 4 — 2.71; 5 — 2.63; 6 — 2.57; 7 — 2.53; 8 — 2.48; 9 — 2.45; 10 — 2.41.

Исследовали также серии растворов, содержащих  $K_2[PdCl_4]$  ( $C_{Pd} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и золедроновую кислоту в соотношении 1:1 и 1:2 при добавлении от 0 до 1.5 эквивалента KOH по отношению к концентрации лиганда (рис. 2). Все исследуемые растворы имели постоянную ионную силу ( $I = 0.15$  моль/л KCl).

Измерения pH и запись электронных спектров поглощения проводили через 24 ч после приготовления растворов. pH растворов измеряли на pH-метре 827 pH lab фирмы Metrohm при  $20 \pm 1$  °C. pH-метр калибровали с использо-

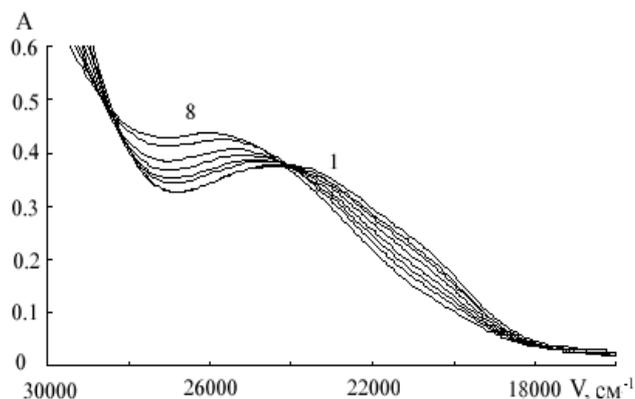


Рис. 2. ЭСП системы  $K_2[PdCl_4]:Zol = 1:2$ .  $C_{Pd(II)} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{Zol} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в 0.15 моль/л KCl; pH: 1 — 2.40; 2 — 2.45; 3 — 2.53; 4 — 2.60; 5 — 2.71; 6 — 2.81; 7 — 2.95; 8 — 3.10.

ванием стандартных буферных растворов с pH 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18 с учетом зависимости их pH от температуры. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете ( $l = 1$  см).

Константы протонирования золедроновой кислоты, константы образования комплексов с палладием(II) и их равновесные концентрации рассчитывали по программе PSEQUAD [21] на основании данных pH-потенциометрии и электронной спектроскопии по формулам:

$$\beta_{HzL} = [HzL]/[L][H]^z; \quad (1)$$

$$\beta = [M_xL_yH_zCl_q]/[M]^x[L]^y[H]^z[Cl]^q. \quad (2)$$

В расчетах использовали константы образования хлороаквакомплексов палладия(II):  $\lg\beta[PdCl]^+ = 4.47$ ,  $\lg\beta[PdCl_2] = 7.76$ ,  $\lg\beta[PdCl_3]^- = 10.17$  и  $\lg\beta[PdCl_4]^{2-} = 11.54$  ( $I = 1$  моль/л  $HClO_4 + NaClO_4$ ,  $t = 25$  °C) [22].

Спектры ЯМР  $^{31}P$  с подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами (далее  $^{31}P\{-^1H\}$ ) для серии растворов с мольным соотношением  $K_2[PdCl_4]:$  золедроновая кислота = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и 1:6 ( $C_{Pd} = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.7 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $C_{Zol} = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) записывали на спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker (161.98 МГц для ядер  $^{31}P$ ). Спектры регистрировали без дейтериевой стабилизации условий резонанса. Значения химических сдвигов сигналов  $^{31}P$   $\delta$ (м.д.) определены относительно 85 %  $H_3PO_4$  (0 м.д.).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Золедроновая кислота является четырехосновной ( $H_4L$ ) и существует в цвиттер-ионной форме с локализацией отрицательного заряда на фосфонатной группе и положительным зарядом, делокализованным на атомах имидазольного кольца. Константы образования протонированных форм золедроновой кислоты, рассчитанные по данным двух параллельных титрований, приведены в табл. 1. Каждая кривая содержала более 50 точек.

Т а б л и ц а 1

**Константы образования протонированных форм золедроновой кислоты и показатели констант диссоциации (0.15 моль/л KCl, 20 °C)**

$[H_zL]$	$\lg\beta H_zL$	$pK$	Значения $pK$
$[HL]^{3-}$	11.07 (0.04)	$pK_4$	11.07
$[H_2L]^{2-}$	19.25 (0.03)	$pK_3$	8.18
$[H_3L]^-$	25.24 (0.04)	$pK_2$	5.99
$[H_4L]$	27.78 (0.09)	$pK_1$	2.54

Первая константа диссоциации золедроновой кислоты ( $pK_1$ ) относится к диссоциации протона фосфоновой группы, вторая константа — к диссоциации протона у атома азота в третьем положении имидазольного кольца. Вычисленное значение показателя константы диссоциации  $pK_2=5.99$  несколько ниже аналогичного значения в случае диссоциации протона у атома азота имидазола ( $pK\sim 7$ ) [13]. Показатели констант диссоциации  $pK_3$  и  $pK_4$  относятся к диссоциации протонов фосфоновых групп. В водных растворах до pH 13 геминальная гидроксигруппа не диссоциирует.

При изучении комплексообразования с участием палладия(II) необходимо учитывать, что при растворении его исходных соединений ( $PdCl_2$ ,  $K_2[PdCl_4]$ ) в водных растворах, содержащих хлорид-анионы, образуются хлороаквакомплексы  $[PdCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$  ( $n=0-4$ ), состав и концентрация которых в растворе зависит от концентрации хлорид-анионов [23].

В растворе 0.15 моль/л KCl с концентрацией  $K_2[PdCl_4]$   $2.5\cdot 10^{-3}$  моль/л в равновесии находятся следующие комплексные частицы Pd(II):  $[PdCl_4]^{2-}$  —  $1.89\cdot 10^{-3}$ ,  $[PdCl_3(H_2O)]^-$  —  $5.93\cdot 10^{-4}$ ,  $[PdCl_2(H_2O)_2]$  —  $1.29\cdot 10^{-5}$  моль/л, максимум сум-

марной полосы поглощения которых в электронных спектрах поглощения (ЭСП) находится при  $21600\text{ см}^{-1}$ . При таких условиях проведения эксперимента необходимо учитывать образование комплексов палладия(II), в состав которых входят как молекулы лиганда, так и хлорид-анионы.

В ЭСП при титровании  $K_2[PdCl_4]$  раствором золедроновой кислоты в области pH 3.20—2.41 наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения около  $21600\text{ см}^{-1}$ , обусловленный образованием хлороаквакомплексов палладия(II), к  $24200\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании комплекса с золедроновой кислотой (рис. 1). Такое смещение  $d-d$ -полосы может быть вызвано как координацией лиганда к палладию(II) бидентатно двумя атомами кислорода фосфоновых групп, так и монодентатно атомом азота имидазольного кольца (с учетом большого сродства палладия(II) к атому азота). Рассчитанные на основе инкрементов донорных атомов величины положения максимумов для хромофоров состава  $[Pd(2O_{PO_3})(2Cl)]$  и  $[Pd(N_{\text{имид}})(3Cl)]$  имеют близкие значения — около  $24000\text{ см}^{-1}$  [24, 25].

Аналогичное смещение максимума полосы поглощения в ЭСП наблюдалось для растворов, содержащих  $K_2[PdCl_4]$  и золедроновую кислоту с соотношением 1:1 в области pH 2.68—3.68 и 1:2 — в области pH 2.40—3.10 (рис. 2). При дальнейшем повышении pH  $d-d$ -переходы палладия(II) маскировались интенсивной полосой переноса заряда с лиганда на металл.

Для однозначного определения способа координации золедроновой кислоты в комплексе с палладием(II) исследовали комплексообразование  $K_2[PdCl_4]$  с золедроновой кислотой методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$ .

В спектрах ЯМР  $^{31}P$  растворов золедроновой кислоты сигнал ядер фосфора, в зависимости от pH, наблюдается в области  $\delta^{31}P$  14.1—15.2 м.д. Спектры ЯМР  $^{31}P$  растворов системы  $K_2[PdCl_4]$ : золедроновая кислота с соотношением реагирующих компонентов 1:1 и 1:2 содержат сигналы ядер фосфора в составе фосфоновых групп свободной кислоты в области 13.9—14.4 м.д. и ядер фосфора фосфоновых групп координированной кислоты в области 14.8—15.2 м.д., не участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии с палладием(II) (табл. 2).

Согласно литературным данным, положе-

Т а б л и ц а 2

Отношение интегральных интенсивностей ( $I$ , %) сигналов ядер фосфора в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  системы  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ —золедроновая кислота в зависимости от соотношения металл : лиганд и рН

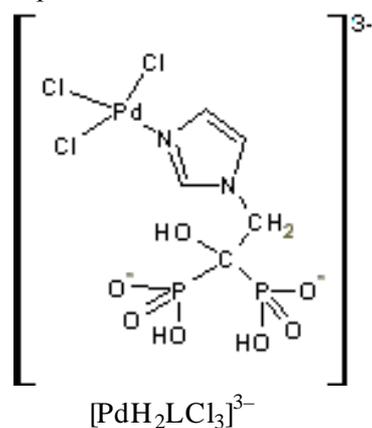
рН	$I_1^*$ ( $\delta^{31}\text{P}$ , м.д., 15.2–14.8)	$I_2^{**}$ ( $\delta^{31}\text{P}$ , м.д., 14.4–13.9)	$I_1/I_2$
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:1$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.01$ моль/л)			
2.04	55.1	44.9	1.2
2.12	62.1	37.9	1.6
2.26	67.0	33.0	2.0
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:2$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.005$ моль/л)			
2.46	51.0	49.0	1.0
7.14	100.0	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:3$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0025$ моль/л)			
3.11	53.0	47.0	1.1
7.18	100.0	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:4$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0025$ моль/л)			
3.29	56.1	43.9	1.3
4.89	86.0	14.0	6.1
8.02	100	—	—
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:5$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0016$ моль/л)			
3.15	51.0	49.0	1.0
7.10	82.0	18.0	4.6
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4] : \text{Zol} = 1:6$ ( $C_{\text{Pd(II)}} = 0.0016$ моль/л)			
2.61	30.6	69.4	0.4
3.64	45.2	54.8	0.8
5.80	65.1	34.9	1.9
7.09	70.5	29.5	2.4

\*  $I_1$  —  $\text{PO}_3$  координированной  $\text{Zol}$  ; \*\*  $I_2$  —  $\text{PO}_3$  свободной  $\text{Zol}$ .

ние в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  сигнала ядер фосфора координированных фосфоновых кислот в комплексе с палладием(II) зависит от способа координации лиганда. Комплексам, в которых дифосфоновая кислота координирована к палладию(II) бидентатно — двумя атомами кислорода фосфоновых групп с замыканием [O, O] цикла или в случае координации  $\alpha$ -аминоалкилдифосфоновых кислот к палладию(II) атомом азота аминогруппы и атомом кислорода фосфоновой группы с замыканием [N, O] цикла, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  соответствует сигнал ядер фосфора в области 40–45 м.д. [26, 27]. Сигнал ядер фосфо-

ра, входящих в состав некоординированной к палладию(II) фосфоновой группы, находится в другой (15–18 м.д.) области. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса с монодентатно координированной атомом кислорода фосфоновой группы метилмонофосфоновой кислотой ядрам фосфора соответствует сигнал в области 35 м.д. [28, 29]. В комплексах палладия(II) с 1-амино-1-фенилметанфосфоновой кислотой, координированной к палладию(II) монодентатно атомом азота, сигнал ядер фосфора наблюдается в области 15 м.д. [30]. Отсутствие в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  растворов, содержащих  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  и золедроновую кислоту, сигналов ядер фосфора в области слабого поля и наличие сигнала в сильном поле наряду с сигналом несвязанной в комплекс кислоты свидетельствует о том, что в образующихся комплексах фосфоновые группы лиганда не участвуют в формировании координационной сферы палладия(II). Таким образом, можно полагать, что золедроновая кислота в комплексах координирована к палладию(II) монодентатно атомом азота имидазольного кольца.

По данным электронной спектроскопии и рН-потенциометрии исследуемых систем проведен расчет константы образования комплекса палладия(II) с золедроновой кислотой состава  $[\text{PdH}_2\text{LCl}_3]^{3-}$  ( $\lg\beta = 37.82$  (0.09)). В данном комплексе координационная сфера палладия(II) сформирована атомом азота имидазольного фрагмента золедроновой кислоты и тремя ионами хлора:



С использованием рассчитанного значения константы построена диаграмма распределения равновесных концентраций комплексов различ-

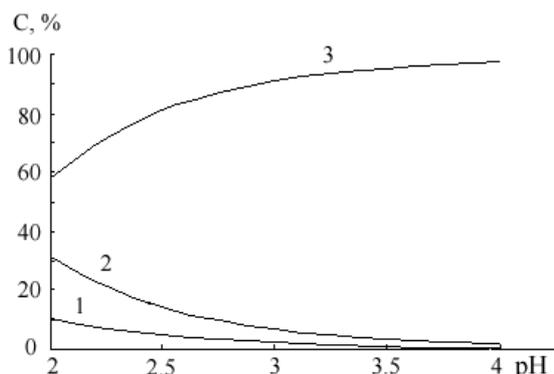


Рис. 3. Диаграмма равновесного распределения комплексов различного состава в зависимости от pH в системе  $K_2[PdCl_4]:Zol = 1:1$ .  $C_{Pd(II)} = C_{Zol} = 2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л в 0.15 моль/л KCl: 1 –  $[PdCl_3(H_2O)]$ ; 2 –  $[PdCl_4]^{2-}$ ; 3 –  $[PdH_2LCl_3]^{3-}$ .

ного состава в зависимости от pH (рис. 3), из которой видно, что комплекс состава  $[PdH_2LCl_3]^{3-}$  начинает образовываться при  $pH < 2$ . Из-за перекрывания *d-d*-полосы поглощения интенсивной полосой переноса заряда с лиганда на металл в ЭСП растворов, содержащих палладий (II) и золедроновую кислоту в соотношениях больше чем 1:1 и  $pH > 4$ , рассчитать константы образования комплексов, формирующихся при координации более одной молекулы золедроновой кислоты, на основании результатов спектрофотометрии не удалось.

Данные об образовании комплексов палладия(II) с золедроновой кислотой с соотношением металл : лиганд  $> 1$  были получены методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  (табл. 2). Из таблицы видно, что с увеличением pH растворов наблюдалось увеличение интегральной интенсивности сигналов ядер фосфора координированных фосфоновых групп кислоты и уменьшение интегральной интенсивности сигналов ядер фосфора свободной кислоты. При  $pH > 7$  и соотношении металл : лиганд 1:2, 1:3 и 1:4 интегральная интенсивность сигналов ядер фосфора координированной кислоты достигает 100 %, что свидетельствует об образовании комплексов при координации к палладию(II) 2, 3 и 4 молекул лиганда соответственно. При соотношении металл : лиганд 1:5 и 1:6 и  $pH > 7$  отношение между интегральными интенсивностями сигналов ядер фосфора в составе координированной и свободной кислоты отвечает образованию в дан-

ных условиях комплекса, в котором максимальное число координированных к палладию(II) молекул лиганда достигает четырех.

Таким образом, можно предположить, что в зависимости от соотношения палладий(II) : золедроновая кислота и значений pH раствора могут образовываться комплексы с координацией к палладию(II) от 1 до 4 молекул лиганда. При этом каждая молекула золедроновой кислоты координирована к палладию монодентатно атомом азота имидазольного кольца.

**РЕЗЮМЕ.** Методами pH-потенціометрії, електронної спектроскопії та спектроскопії ЯМР  $^{31}P$  досліджено комплексотворення  $K_2[PdCl_4]$  з [1-гідрокси-2-(1H-імідазол-1-іл)етиліден]бісфосфоновою (золедроновою, Zol,  $H_4L$ ) кислотою у водних розчинах при фізіологічній концентрації хлорид-іонів (0.15 моль/л KCl). Розраховано константу утворення аніонного комплексу складу  $[PdH_2LCl_3]^{3-}$  ( $\lg \beta = 37.82$  (0.09)). Встановлено, що в комплексі еквімолярного складу молекула золедронові кислоти координована до палладію(II) монодентатно атомом азоту імідазольного кільця. Показано можливість утворення в розчині комплексів з координацією до палладію(II) від 1 до 4 молекул золедронові кислоти в залежності від співвідношення метал:ліганд та значень pH.

**SUMMARY.** By means of pH-potentiometric, spectrophotometric and NMR  $^{31}P$  spectroscopic methods the complex formation of  $K_2PdCl_4$  with [1-hydroxy-2-(1H-imidazol-1-yl)ethylidene]bisphosphonic (zoledronic, Zol,  $H_4L$ ) acid in aqueous solutions at physiological chloride ion concentration (0.15 mol/l KCl) has been studied. Formation stability constant for anionic complex  $[PdH_2LCl_3]^{3-}$  have been calculated ( $\lg \beta = 37.82$  (0.09)). It was found that zoledronic acid in equimolar complex is coordinated to Pd(II) in a monodentate fashion through the nitrogen atom of imidazole ring. The possibility of the formation of complexes in solution with coordination of 1 to 4 molecules of zoledronic acid to palladium(II), depending on the ratio of metal to ligand and pH.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ebetino F.H., Hogan A.-M.L., Sun S. et al. // Bone. -2011. - **49**, № 1. -P. 20—33.
2. Neville-Webbe H.L., Holen I., Coleman R.E. // Cancer Treatment Rev. -2002. -**28**, № 6. -P. 305—319.
3. Green J.R. // J. Organomet. Chem. -2005. -**690**, № 10. -P. 2439—2448.
4. Widler L., Jaeggi K.A., Glatt M. et al. // J. Med. Chem. -2002. -**45**, № 17. -P. 3721—3738.

5. *Tusek-Bozic L.* // *Inorg. Chim. Acta.* -1991. -**185**, № 2. -P. 229—237.
6. *Abu-Surrah A.Salim, Kettunen M.* // *Current Med. Chem.* -2006. -**13**, № 11. -P. 1337—1357.
7. *Freire E., Vega D., Baggio R.* // *Acta Cryst.* -2010. -C66, Pt 4. -P. m122—m126.
8. *Freire E., Vega D., Baggio R.* // *Ibid.* -2010. -C66, Pt 1. -P. m13—m16.
9. *Freire E., Vega D., Baggio R.* // *Ibid.* -2010. -C66, Pt 6. -P. m166—m170.
10. *Deng-Ke Cao, Yi-Zhi Li, Li-Min Zheng* // *Inorg. Chem.* -2007. -**46**, № 18. -P. 7571—7578.
11. *Freire E., Vega D.* // *Acta Cryst.* -2009. -E65. -P. m1428—m1429.
12. *Freire E., Quintero M., Vega D., Baggio R.* // *Inorg. Chim. Acta.* -2013. -**394**. -P. 229—236.
13. *Sloberg S.* // *Pure and Appl. Chem.* -1997. -**69**, № 7. -P. 1549—1570.
14. *Malecki J.G.* // *J. Coord. Chem.* -2013. -**66**, № 9. -P.1561—1573.
15. *Szulmanowicz M.S., Zawartka W., Gniewek A., Trzeciak A.M.* // *Inorg. Chim. Acta.* -2010. -**363**, № 15. -P. 4346—4354.
16. *Trivedi M., Singh G., Nagarajan R., Rath N.P.* // *Ibid.* -2013. -**394**. -P. 107—116.
17. *Van Kralingen C.G., De Ridder J.K., Reedijk J.* // *Ibid.* -1979. -**36**. -P. 69—77.
18. *Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др.* // *Кординац. химия.* -2008. -**34**, №7. -С. 500—505.
19. *Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. и др.* // *Укр. хим. журн.* -2012. -**78**, № 3. -С. 15—20.
20. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы* / Под ред. И.И.Черняева. -М.: Наука, 1964.
21. *Zekany L., Nagypal I.* // *Computational methods for the determination of formation constants* / Ed. by P.J.Leggett. -New York: Plenum, 1985. -P. 291.
22. *Elding L.I.* // *Inorg. Chim. Acta.* -1972. -**6**, № 4. -P. 647—651.
23. *Аналитическая химия металлов платиновой группы* // Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Т.М.Варшал, В.М.Иванов. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
24. *Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н.* // Докл. АН УССР. -Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 57—61.
25. *Козачкова А.Н., Царик Н.В., Костромина Н.А., Пехньо В.И.* // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 3. -С. 15—19.
26. *Царик Н.В., Козачкова А.Н., Трачевский В.В. и др.* // *Кординац. химия.* -2008. -**34**, № 7. -С. 500—505.
27. *Козачкова А.Н., Дудко А.В., Царик Н.В. и др.* // Там же. -2011. -**37**, № 12. -С. 1—8.
28. *Blaha L., Lukes I., Rohovec J., Hermann P.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -1997. -№ 15. -P. 2621—2628.
29. *Appleton T.G., Hall J.R., McMahon I.J.* // *Inorg. Chem.* -1986. -**25**, № 6. -P. 720—725.
30. *Matczak E., Wojciechowski W.* // *Inorg. Chim. Acta.* -1990. -**173**, № 1. -P. 85—91.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.10.2013